



Institución
Universitaria
Reacreditada en Alta Calidad

Membranas poliméricas compuestas nanoestructuradas para la captura de CO₂ en la etapa de pre-combustión de hidrógeno obtenido de la gasificación de biomasa proveniente del departamento de Antioquia

Yarledis Hurtado Henao

Maestría en Desarrollo Sostenible

Línea de Investigación en la maestría: Prevención y corrección de factores medio ambientales
que afecten la salud humana

Grupo de Investigación:

Materiales Avanzados y Energía - Mayor

Instituto Tecnológico Metropolitano

Facultad de Ciencias Exactas y Aplicadas, Departamento de Antioquia

Medellín, Colombia

2024

**Membranas poliméricas compuestas nanoestructuradas
para la captura de CO₂ en la etapa de pre-combustión de
hidrógeno obtenido de la gasificación de biomasa
proveniente del departamento de Antioquia**

Yarledis Hurtado Henao

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Desarrollo Sostenible

Director (a):

Ingeniera Electricista, PhD. María Elena Moncada Acevedo

Codirector (a):

Ingeniera Química, MSc. Estefanía Correa Muñoz

Línea de Investigación en la maestría:

Prevención y corrección de factores medio ambientales que afecten la salud humana

Grupo de Investigación:

Materiales Avanzados y Energía - MATyER

Instituto Tecnológico Metropolitano

Facultad de Ciencias Exactas y Aplicadas, Departamento de Antioquia

Medellín, Colombia

2024

Lema

Deja entrar en tu alma una brisa que avente las dudas y alivie tu mal. Que la pena se muera de risa, cuando un sueño muere es porque se ha hecho real.

Hoy te toca ser feliz - Mägo de oz 🎵

Agradecimientos

Agradecimiento especial a Dios por ser mi motor y mi fuerza cada mañana, porque gracias a Él mi espíritu siempre encuentra calma, paz e inspiración. A mi familia por su amor incondicional, mi madre y su ternura, mi padre y su sacrificio, mi hermana y su amistad sincera, a William Andrés Acevedo por afecto, su apoyo y compañía.

Agradecer amablemente a mi colega y gran amiga Tatiana Sierra Valencia por apoyarme siempre que lo necesité, por su cariño, empatía y buena vibra que siempre me ayudó a conectar con lo más positivo de las situaciones.

Un agradecimiento especial al profesor Omar Darío Gutiérrez Flórez del grupo de Investigación Alquimia de la facultad de ciencias ITM, por su buena disposición, atención y por su aporte en especie con los materiales cerámicos utilizados en este proyecto.

A la institución universitaria ITM y sus laboratorios de docencia e investigación que apoyaron con sus equipos la ejecución de la metodología, especialmente en las caracterizaciones de los materiales. Al laboratorio de Química y Termodinámica, Química y Caracterización, Biomateriales y Electromedicina, Microscopía, Materiales Poliméricos y laboratorio de Ciencias Térmicas.

A la Universidad de Chile y sus laboratorios de investigación por aceptarme para una pasantía durante el desarrollo de este proyecto. Al laboratorio de POLYFORMS de la facultad de Ciencias Veterinarias y Pecuarias y al laboratorio Catálisis y Energía de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas.

A mis directoras María Elena Moncada y Estefanía Correa Muñoz por su gestión en las diferentes etapas y por forjar una amistad amable que nos permitió ejecutar este proyecto de manera amena y consecuente.

A la profesora Marta Arango Uribe del ITM, por su diligente gestión y constante apoyo en todos los procesos que surgieron a lo largo de este proyecto. Por su linda amistad y carisma, por ser una persona con gran calidad humana.

Finalmente, agradezco de corazón a todas las personas que estuvieron presentes de una u otra manera, apoyándome en este tiempo de dedicación, esfuerzo y disciplina.

Información general

PARTICIPANTES EN EL PROYECTO			
	Estudiante	Director	Codirector
Nombre	Yarledis Hurtado Henao	María Elena Moncada Acevedo	Estefanía Correa Muñoz
Entidad	ITM	ITM	Universidad de Chile
Grupo y línea de investigación	MATyER	MATyER	laboratorio POLYFORMS
	Biomateriales y electromedicina	Biomateriales y electromedicina	Materiales nanoestructurados
C.V. Lac	https://scienti.minciencias.gov.co/cvlac/visualizador/generarCurriculoCv.do?cod_rh=0001658486	https://scienti.minciencias.gov.co/cvlac/visualizador/generarCurriculoCv.do?cod_rh=0000031089	https://scienti.minciencias.gov.co/cvlac/visualizador/generarCurriculoCv.do?cod_rh=0001587524
ORCID	0000-0002-8797-7396	0000-0002-7333-7582	0000-0002-6033-0170
Google Scholar	https://scholar.google.com/citations?hl=en&user=i8hmXqAAAAAJ	https://scholar.google.com/citations?user=xrhCSBgAAAAJ&hl=es	https://scholar.google.com/citations?user=hBHNtzQAAAJ&hl=en
PROYECTOS ASOCIADOS			
¿Esta propuesta está asociada a algún proyecto de investigación ya aprobado?	SI <input checked="" type="checkbox"/>		NO <input type="checkbox"/>
¿Cuál? (código)	82444		

Resumen

El aumento de temperatura en el planeta es causado principalmente por los Gases de Efecto Invernadero (GEI) provocados por procesos industriales y dependencia de los combustibles fósiles. Como las emisiones de CO₂ representan aproximadamente el 76 % de los GEI, la reducción de estas emisiones se convierte en una tarea fundamental para frenar el cambio climático. En este proyecto se fabricaron membranas nanoestructuradas de acetato de Celulosa (CA) puras y modificadas con zeolita natural Clinoptilolita (CLN) y zeolita sintética ZSM-5, además algunas membranas modificadas con ZSM-5 fueron impregnadas con Polietilenimina (PEI). Las propiedades de las membranas se obtuvieron mediante pruebas fisicoquímicas, potencial de adsorción de CO₂ y permeabilidad de la mezcla H₂/CO₂ para evaluar la aplicación de las membranas en separación y purificación de gases pre-combustión de hidrógeno. Los resultados en laboratorio presentan las membranas de CA y CLN con potencial de captura de CO₂, pero sin separación del H₂. Por su parte, en las membranas CA y ZSM-5 se observa una efectiva separación de gases con selectividad al CO₂. El PEI aportó a las membranas grupos amina, favoreciendo la interacción química del material con el CO₂, pero deformó las fibras evitando la interconexión de poros. En todas las membranas, la carga zeolítica al 25 y 50 % presentaron aglomerados de partículas, se comprobó la presencia del material cerámico con los resultados de su composición elemental y los grupos funcionales, donde se observaron picos relacionados a los tetraedros de aluminosilicatos, picos en los planos cristalinos de las fibras modificadas y respuesta térmica que comprueba su presencia en el material electrohilado compuesto. Así, este trabajo presenta ambas membranas con potencial de captura y las CA y ZSM-5 de matriz

compuesta con posible aplicación para la separación de gases pre-combustión de H₂ y captura de CO₂.

Palabras clave:

Acetato de Celulosa, Adsorción de CO₂, Clinoptilolita, Electrohilado, Polietilenimina, Zeolita ZSM-5.

Abstract

The increase in temperature on the planet is mainly caused by Greenhouse Gases (GHG) caused by industrial processes and dependence on fossil fuels. Considering that CO₂ emissions account for approximately 76% of GHGs, reducing these emissions becomes a fundamental task to curb climate change. In this project, pure cellulose acetate (CA) nanostructured membranes modified with natural zeolite, and permeability of the H₂/CO₂ mixture to evaluate the application of the membranes in separation and purification of hydrogen pre-combustion gases. Laboratory results show CA and CLN membranes with CO₂ capture potential, but no H₂ separation. However, in the CA and ZSM-5 membranes, an effective separation of gases with selectivity to CO₂ is observed. The PEI provided the membranes with amine groups, favoring the chemical interaction of the material with CO₂, but deformed the fibers preventing the interconnection of pores. In all membranes, the zeolitic load at 25 and 50 % presented agglomerates of particles, the presence of the ceramic material was verified with the results of its elemental composition and the functional groups, where peaks related to the tetrahedra of aluminosilicates, peaks in the crystalline planes of the modified fibers and thermal response that proves their presence in the composite electrospun material were observed. Thus, this work presents both membranes with capture potential and composite matrix CA and ZSM-5 with possible application for the separation of pre-combustion gases of H₂ and CO₂ capture.

Keywords: Cellulose Acetate, CO₂ Adsorption, Clinoptilolite, Electrospinning, Polyethylenimine, Zeolite ZSM-5.

Graphical Abstract

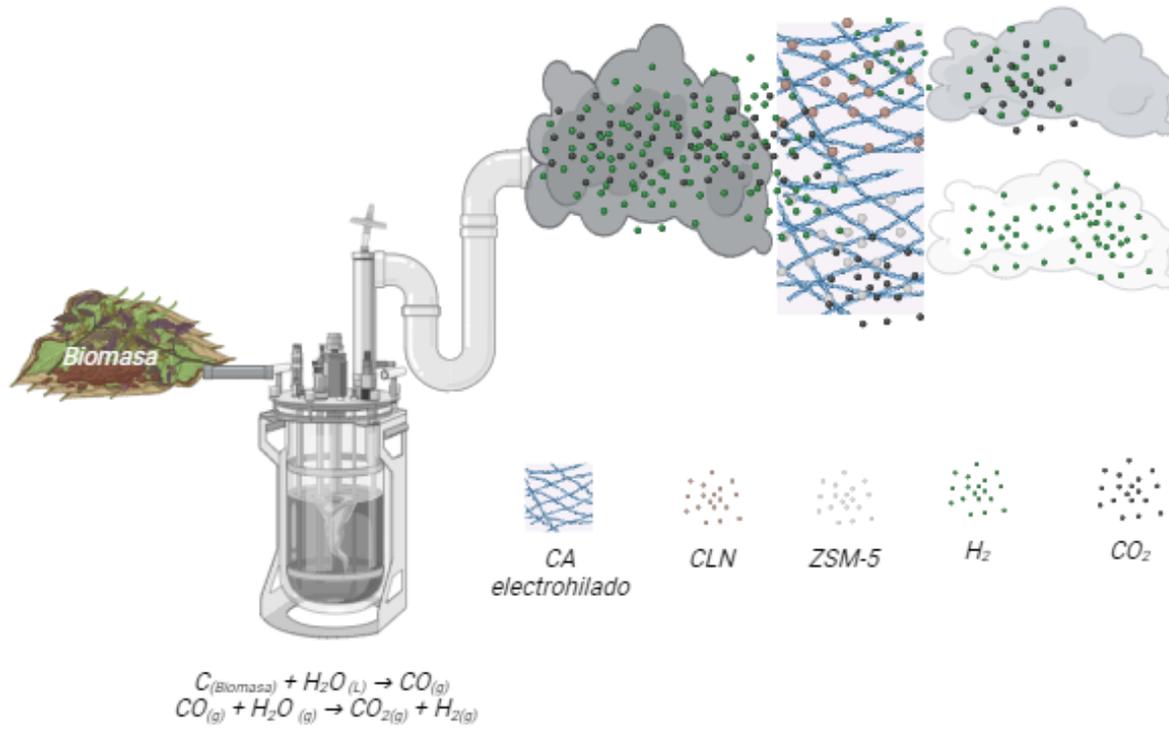


Figura 1. Graphical Abstract. Fuente: Elaboración propia (Creado con Biorender)

Tabla de contenido

Resumen	I
Abstract	III
Graphical Abstract	IV
Introducción	XV
Planteamiento del problema	XVIII
Justificación	XIX
Objetivos	XXII
General.....	XXII
Específicos	XXII
1. Capítulo 1: Marco teórico y estado del arte	23
1.1 PANORAMA DE LA TRANSICIÓN ENERGÉTICA EN COLOMBIA	23
1.1.1 El H ₂ como FNCER.....	26
1.1.2 La biomasa residual como generadora de H ₂	27
Biomasa residual del sector agrícola:	27
Biomasa residual del sector pecuario:	28
Biomasa Residual de los residuos orgánicos urbanos:.....	28
1.1.3 Producción de H ₂ por biomasa	28
1.2 METODOLOGÍAS PARA LA CAPTURA DE CO ₂ PRE Y POST COMBUSTIÓN.....	31
1.2.1 Absorción por soluciones acuosas.....	32
1.2.2 Absorción por líquidos iónicos	32
1.2.3 Adsorción por sólidos porosos	33
1.2.4 Destilación criogénica	35
1.2.5 Separación por membrana	36
1.3 MEMBRANAS ELECTROHILADAS PARA LA CAPTURA DE CO ₂	38
1.3.1 La técnica de electrohilado	39
1.3.2 Técnicas de caracterización de membranas	40
Espectroscopia de fluorescencia de rayos X (FRX):.....	40
Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR):.....	41
Difracción de Rayos X (DRX):	41
Análisis termogravimétrico (TGA):.....	41
Microscopía Electrónica De Barrido (SEM):	42
Espectrometría De Dispersión De Energía De Rayos X (EDX/EDS):	42
Método Brunauer-Emmett-Teller (BET):	43
Desorción a temperatura programada (TPD):.....	43
Ensayos de permeabilidad H ₂ /CO ₂ :.....	44
1.3.3 Membranas para capturan CO ₂	44
1.3.4 Acetado de celulosa	46
1.3.5 Zeolitas.....	47
Zeolita natural - Clinoptilolita:	47
Zeolita Sintética- ZSM-5:.....	48

Poli(etil)amida:	49
1.3.6 Membranas electrohiladas para captura de CO ₂ pre-combustión	50
2. Capítulo 2: Metodología	57
2.1. Materiales	57
2.2. Pretratamiento Clinoptilolita.....	58
2.3. Pretratamiento ZSM-5.....	58
2.4. Preparación de soluciones y fabricación de membranas electrohiladas	58
2.5. Impregnación de membranas electrohiladas	59
2.6. Caracterización de los materiales.....	61
2.6.1. FTIR	61
2.6.2. DRX.....	61
2.6.3. TGA.....	61
2.6.4. SEM – EDS	61
2.7. Área superficial BET.....	62
2.8. Ensayos de Captura de CO ₂	62
2.8.1. TPD	63
2.8.2. Adsorción/desorción CO ₂	63
2.8.3. Permeabilidad H ₂ /CO ₂	64
3. Capítulo 3: Resultados y discusión	66
3.1. Caracterización zeolitas	66
3.1.1. FRX	66
3.1.2. FTIR	67
3.1.3. DRX.....	69
3.1.4. TGA.....	70
3.1.5. SEM.....	72
3.2. Membranas de fibras lisas CLN.....	73
3.2.1. FTIR	73
3.2.2. TGA.....	74
3.2.3. SEM.....	75
3.3. Membranas de fibras porosas CLN	78
3.3.1. FTIR	78
3.3.2. DRX.....	79
3.3.3. TGA.....	80
3.3.4. Microscopía óptica.....	81
3.3.5. SEM-EDS	82
3.4. Membranas de fibras porosas ZSM-5.....	84
3.4.1. FTIR	84
3.4.2. DRX.....	85
3.4.3. TGA.....	87
3.4.4. Microscopía óptica.....	88
3.4.5. SEM-EDS	89
3.5. Área superficial BET.....	91
3.6. Membranas de fibras porosas PEI	92
3.6.1. FTIR	92
3.6.2. SEM-EDS	94
3.7. Ensayos de captura de CO ₂	96
3.7.1. Clinoptilolita	97

3.7.1.1.	TPD.....	97
3.7.1.2.	Adsorción/desorción CO ₂	98
3.7.2.	ZSM-5.....	100
3.7.2.1.	TPD.....	100
3.7.2.2.	Adsorción/desorción CO ₂	101
3.7.3.	Membranas fibras porosas CLN	103
3.7.3.1.	TPD.....	103
3.7.3.2.	Adsorción/desorción CO ₂	104
3.7.4.	Membranas fibras porosas ZSM-5.....	105
3.7.4.1.	TPD.....	105
3.7.4.2.	Adsorción/desorción CO ₂	106
3.8.	Permeabilidad H ₂ /CO ₂	108
3.8.1.	Membrana CLN 50 %_P.....	108
3.8.2.	Membrana ZSM-5 50 %_P	109
4.	Conclusiones y recomendaciones futuras	112
5.	Referencias.....	115
	Anexo A: Información complementaria de la caracterización morfológica y composicional.	168
	Anexo B: Registro fotográfico: Ejecución de la metodología	175

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. Graphical Abstract. Fuente: Elaboración propia (Creado con Biorender).....	IV
Figura 2. Formula molecular CA. Fuente: Elaboración propia.....	47
Figura 3. Estructura de la CLN. Fuente (Montes-Luna A. de J. et al., 2015).....	48
Figura 4. Estructura ZSM-5. Fuente (Mei & Lercher, 2017).....	49
Figura 5. Estructuras químicas de la polietilenimina (PEI) Fuente: Ajustado de (Kafil & Omid, 2011).....	50
Figura 6. Esquema metodología. Fuente: Elaboración propia (Creado con Biorender).....	57
Figura 7. Preparación de muestras para lecho del reactor, ensayos de permeabilidad. Fuente: Elaboración propia.	64
Figura 8. Gráfico resultado FRX composición CLN PURA. Fuente: Elaboración propia.	67
Figura 9. FTIR CLN y ZSM-5 PURAS. Fuente: Elaboración propia.	69
Figura 10. Difractograma CLN y ZSM-5 PURAS. Fuente: Elaboración propia.	70
Figura 11. TGA CLN y ZSM-5 PURAS. Fuente: Elaboración propia.	72
Figura 12. Micrografías SEM CLN y ZSM-5 PURAS. Fuente: Elaboración propia.	73
Figura 13. Espectro FTIR membranas de fibras lisas CLN: Gris: CA PURA_S, roja: CLN 2 %_S, azul: CLN 5 %_S, verde: CLN 7 %_s. Fuente: Elaboración propia.....	74
Figura 14. Termograma membranas de fibras lisas CLN: Gris: CA PURA_S, roja: CLN 2 %_S, azul: CLN 5 %_S, verde: CLN 7 %_s. Fuente: Elaboración propia.	75
Figura 15. Imágenes SEM membranas de fibras lisas CLN. A: CA PURA_S, B: CLN 2 %_S, C: CLN 5 %_S, D: CLN 7 %_s. Fuente: Elaboración propia.....	77
Figura 16. Espectro FTIR membranas de fibras porosas CLN: Gris: CA PURA_P, roja: CLN 25 %_P, azul: CLN 50 %_P. Fuente: Elaboración propia.....	78

Figura 17. Patrones DRX membranas de fibras porosas CLN: Gris: CA PURA_P, roja: CLN 25 %_P, azul: CLN 50 %_P. Fuente: Elaboración propia.....	79
Figura 18. Termograma membranas de fibras porosas CLN: Gris: CA PURA_P, roja: CLN 25 %_P, azul: CLN 50 %_P. Fuente: Elaboración propia.....	81
Figura 19. Imágenes microscopía óptica membranas de fibras porosas CLN: A: CA PURA_P escala 200 μm , B: CLN 25 %_P escala 200 μm , C: CLN 50 %_P escala 200 μm . D: CLN 50 %_P escala 50 μm . Fuente: Elaboración propia.	82
Figura 20. Imágenes SEM membranas de fibras porosas CLN. A: CA PURA_P, B: CLN 25 %_P, C: CLN 50 %_P. D: Espectro EDS análisis composición elemental membrana CLN 50 %_P. Fuente: Elaboración propia.	84
Figura 21. Espectro FTIR membranas de fibras porosas ZSM-5: Gris: CA PURA_P, roja: ZSM-5 25 %_P, azul: ZSM-5 50 %_P. Fuente: Elaboración propia.	85
Figura 22. Patrones DRX membranas de fibras porosas ZSM-5: Gris: CA PURA_P, roja: ZSM-5 25 %_P, azul: ZSM-5 50 %_P. Fuente: Elaboración propia.	87
Figura 23. Termogramas membranas de fibras porosas ZSM-5: Gris: CA PURA_P, roja: ZSM-5 25 %_P, azul: ZSM-5 50 %_P. Fuente: Elaboración propia.	88
Figura 24. Imágenes microscopía óptica membranas de fibras porosas ZSM-5: A: ZSM-5 25 %_P escala 200 μm , B: ZSM-5 25 %_P escala 50 μm , C: ZSM-5 50 %_P escala 200 μm . D: ZSM-5 50 %_P escala 50 μm . Fuente: Elaboración propia.	89
Figura 25. Imágenes SEM membranas de fibras porosas ZSM-5. A: ZSM-5 25 %_P, B: ZSM-5 50 %_P. C: Espectro EDS análisis composición elemental membrana ZSM-5 50 %_P. Fuente: Elaboración propia.	91

Figura 26. Espectro FTIR membranas de fibras porosas PEI. Azul: ZSM-5 50%_P, Negra: PEI PURA, Naranja: ZSM-5 50%_P / PEI 10%, Amarillo: ZSM-5 50%_P / PEI 30%. Fuente: Elaboración propia	94
Figura 27. Imágenes SEM membranas de fibras porosas ZSM-5 impregnadas con PEI A: Z-PEI 10 %, B: Z-PEI 30 % C: Espectro EDS análisis composición elemental membrana Z-PEI 30 %. Fuente: Elaboración propia.	96
Figura 28. Gráfico TPD CLN PURA. Fuente: Elaboración propia.	98
Figura 29. Curva de adsorción/desorción de CO ₂ CLN PURA. Fuente: Elaboración propia.....	99
Figura 30. Gráfico TPD ZSM-5 PURA. Fuente: Elaboración propia.....	101
Figura 31. Curva de adsorción/desorción de CO ₂ ZSM-5 PURA. Fuente: Elaboración propia.	102
Figura 32. Gráfico TPD CLN 50 %_P. Fuente: Elaboración propia.	103
Figura 33. Curva de adsorción/desorción de CO ₂ . Azul: CLN 50 %_P, Negra: CA PURA_P. Fuente: Elaboración propia.	105
Figura 34. Gráfico TPD ZSM-5 50%_P. Fuente: Elaboración propia.	106
Figura 35. Curva de adsorción/desorción de CO ₂ : Roja: ZSM-5 25 %_P y Azul: ZSM-5 50 %_P. Fuente: Elaboración propia.	107
Figura 36. Curva de permeabilidad en la mezcla binaria de gases H ₂ /CO ₂ CLN 50 %_P. Fuente: Elaboración propia.	109
Figura 37. Curva de permeabilidad en la mezcla binaria de gases H ₂ /CO ₂ ZSM-5 50 %_P. Fuente: Elaboración propia.	110

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. Nomenclatura de los materiales y las caracterizaciones realizadas	60
Tabla 2. Resultados área superficial BET	92

Lista de abreviaturas

Abreviatura Término

<i>AlO₄</i>	Tetra óxido de aluminio
<i>BET</i>	Brunauer-Emmett-Teller
<i>CA</i>	Acetato de Celulosa
<i>CH₄</i>	Metano
<i>CLN</i>	Clinoptilolita
<i>CO</i>	Monóxido de carbono
<i>CO₂</i>	Dióxido de carbono
<i>COP-21</i>	Conferencia de las Naciones Unidas Sobre el Cambio Climático
<i>DEA</i>	Dietanolamina
<i>DCM</i>	Diclorometano
<i>DMAc</i>	Dimetil Acetamida
<i>DMF</i>	Dimetil Formamida
<i>DRX</i>	Difracción de rayos X
<i>DSC</i>	Differential Scanning Calorimetry
<i>EDX</i>	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
<i>FTIR</i>	Fourier-transform infrared spectroscopy
<i>GEI</i>	Gases de Efecto Invernadero
<i>H₂</i>	Hidrógeno
<i>MEA</i>	Monoetanolamina

Abreviatura Término

<i>MgO</i>	Óxido de magnesio
<i>MOF</i>	Estructuras metalorgánicas
<i>N₂O</i>	Óxido nitroso
<i>ODS</i>	Objetivos de Desarrollo Sostenible
<i>PAN</i>	Poliacrilonitrilo
<i>PEI</i>	Poli(etil)enimina
<i>PEN</i>	Plan Energético Nacional
<i>PEO</i>	Óxido de polietileno
<i>PND</i>	Plan Nacional de Desarrollo
<i>PP</i>	Polipropileno
<i>PS</i>	Poliestireno
<i>PU</i>	Poliuretano
<i>PVA</i>	Polivinilalcohol
<i>PVDF</i>	Fluoruro de polivinilideno
<i>PVP</i>	Polivinilpirrolidona
<i>SEM</i>	Scanning electron microscope
<i>SiO₄</i>	Silicato
<i>SnO₂</i>	Dióxido de estaño
<i>TEPA</i>	Tetraetilpentamina
<i>TGA</i>	Thermogravimetric Analysis
<i>T-O</i>	Tetraedros de aluminosilicatos donde T= Al o Si

Abreviatura Término

TPD Desorción a temperatura programada

ZrO₂ Dióxido de zirconio

ZSM-5 Zeolita de nombre ZSM-5

Introducción

El planeta Tierra enfrenta un período de rápido cambio climático con un aumento de temperatura de poco más de 1 °C desde el año 1880, a una velocidad de aproximadamente 0.15-0.20°C por década (Hansen et al., 2010), causado principalmente por la emisión excesiva de GEI derivados de procesos industriales y los combustibles fósiles como principal recurso de la demanda energética (Gaffney & Steffen, 2017). Hoy en día el calentamiento global es considerado un problema de talla mundial teniendo en cuenta sus efectos en el medio ambiente, en la biodiversidad y en los ecosistemas, que han llevado a sequías, ciclones tropicales, incendios e inundaciones afectando la capacidad de cultivo, seguridad alimentaria, el agua y, amenazando los medios de vida y las economías regionales (Nerem et al., 2018; U.S. Global Change Research Program, 2018).

Ante la preocupación de reducir las emisiones de GEI, la atención mundial se está desplazando hacia la transición energética con la incorporación de energías alternativas, sustitución de combustibles, energía renovable, secuestro de carbono y el uso de energía limpia. Teniendo en cuenta que, la acumulación del CO₂ en la atmosfera aumenta a un ritmo alarmante de 3 ppm/año, alcanzando 423 ppm en la última medición de enero de 2024 (NASA, 2024) y que las emisiones de CO₂ representan aproximadamente el 76 % de los GEI (FONDATION BNP PARIBAS, 2013; Goel & Agarwal, 2014; IPCC, 2015; PLASS, 1956); estudios que conlleven a la reducción de estas emisiones para permitir el mejor aprovechamiento de las fuentes de energía no renovables se convierten en una necesidad mundial.

Una de las alternativas energéticas más exploradas en los últimos años es el uso del hidrógeno (H₂) que, debido a su alto poder calorífico, se presenta como una de las fuentes de energía limpia más prometedoras (X. Cao et al., 2020). El H₂ debe producirse a partir de otras fuentes como

agua, combustibles fósiles y materia orgánica, de donde se presenta la biomasa como una buena alternativa. No obstante, el H₂ producido por biomasa residual produce dióxido de carbono (CO₂) por la relación carbono-H₂, el cual debe ser capturado y/o separado del H₂ para reducir las emisiones producidas.

En la actualidad, existen diferentes metodologías y materiales para la captura de CO₂ en etapas de pre y post combustión, algunas de las técnicas conocidas son la adsorción por sólidos (Choi et al., 2020a), absorción por líquidos (Mohammadi Nouroddinvand & Heidari, 2021), destilación criogénica (Maqsood et al., 2017) y separación por membranas (Tu et al., 2021). Estas últimas, caracterizadas por su facilidad de fabricación y bajo costo de producción, así como por su versatilidad en diferentes aplicaciones (Qiao et al., 2021; Sattari et al., 2021; Zainab et al., 2017a).

Una de las técnicas de fabricación de membranas es la técnica de electrohilado, la cual es reconocida por la generación de fibras de bajas dimensiones conocidas como fibras ultrafinas en la escala de nanómetros, es versátil y de fácil procesamiento, lo que ha hecho que las fibras producidas sean ampliamente aplicables en filtración, biotecnología, ingeniería de tejidos, energía, tratamientos de aguas, purificación o separación de gases, entre otros (Das et al., 2022; Muthukrishnan, 2022; Sharma et al., 2022) gracias a su relación superficie-volumen, flexibilidad y porosidad. En algunos casos, las membranas poliméricas puras se funcionalizan con otros materiales, generando membranas de matrices compuestas (Alizadeh et al., 2023) con nuevas y mejores propiedades.

Para aplicaciones en separación de gases las membranas son funcionalizadas generalmente con los MOF (compuestos de estructura organometálica) por sus propiedades físicas y químicas (K. G. Liu et al., 2023); materiales de carbono porosos por sus grupos funcionales, estructura de poros y química de superficie (Inagaki et al., 2022; R. Li et al., 2023) y zeolitas que poseen grupos

hidroxilos, aluminosilicatos, son hidrófilas, se caracterizan por sus propiedades de intercambio iónico y poseen gran superficie específica. (Anis & Hashaikh, 2016; Ni et al., 2022).

En este estudio, utilizando la técnica de electrohilado, se fabricaron membranas de CA funcionalizadas con CLN y ZSM-5 para estudiar sus propiedades fisicoquímicas y su posible aplicación en procesos de captura de CO₂ y separación de gases pre-combustión de H₂. Sobre las membranas fue también evaluada el efecto de impregnar PEI sobre la CA y ZSM-5, pero su resultado eliminó la posibilidad de evaluarlo sobre las membranas de CA y CLN. Las propiedades de las membranas fueron obtenidas para el material puro y el material con las diferentes concentraciones de las zeolitas adicionadas. Los resultados en pruebas de laboratorio mostraron que las membranas de CA y CLN poseían potencial de captura de CO₂ mas no permitieron la separación del H₂. Por su parte, en las membranas CA y ZSM-5 el área superficial de la zeolita logró aumentar la selectividad en la adsorción de CO₂, así mismo la distribución de la ZSM-5 a lo largo de las fibras electrohiladas favoreció la capacidad de la membrana de separación de CO₂ y H₂ en condiciones cercanas a los procesos de pre-combustión. Así, investigaciones en estas membranas como elementos de captura de CO₂ son una alternativa promisorias a la problemática expuesta, y puede contribuir con la sustentabilidad ambiental del proceso si las membranas son reutilizables o degradables.

Planteamiento del problema

Dada la necesidad de reducir las emisiones de GEI, la atención mundial se está desplazando hacia la transición energética con la incorporación de energías alternativas, sustitución de combustibles, energía renovable, secuestro de carbono y el uso de energía limpia. El hidrógeno (H_2) ha mostrado ventajas de contener un alto poder calorífico y ser una de las fuentes de energía limpia más prometedoras (X. Cao et al., 2020). Siendo la biomasa residual una de las fuentes para su generación, pero presentando en su uso, la producción de dióxido de carbono (CO_2) por la relación carbono- H_2 , el desarrollo de estudios dirigidos hacia la reducción de las emisiones generadas llevará a un mejor aprovechamiento de esta fuente de energía no renovable.

De allí, es importancia el desarrollo de tecnologías capaces de capturar CO_2 para regular las emisiones masivas (como lo plantea en el Plan Energético Nacional (PEN) *Ideario energético 2050*- (Ministerio de Minas y Energía Colombia, 2015) y posicionar el H_2 obtenido de la biomasa residual como una fuente de energía sustentable, tal como lo enuncia la *Ley de Transición Energética* (Ley 2099 10 Jul 2021, 2021).

Así, surge la necesidad de dar respuesta a la pregunta: ¿Es posible fabricar membranas compuestas de materiales reutilizables o degradables y de fuentes naturales o renovables, que favorezcan la separación de gases producidos en la etapa de pre-combustión de hidrogeno y/o con potencial de captura de CO_2 ?

Justificación

La energía ha sido considerada como pilar de progreso, a su vez, el sector energético representa el 60 % de todas las emisiones mundiales de efecto invernadero. Razón por la cual, Colombia en su Plan Nacional de Desarrollo 2022-2026 ha proyectado la transición energética que lleve al país hacia una economía verde, garantizando el abastecimiento a corto, mediano y largo plazo, ambiental y socialmente amigable (Departamento Nacional de Planeación, 2023). Así pues, intervenir con la captura del dióxido de carbono en la transición energética favorece la participación de energías renovables con bajas emisiones de carbono, tal como se propone en el ODS 12: *Producción y consumo responsables* con un enfoque hacia la nueva utilización de residuos (ONU, 2020).

En vista de que Colombia es un país rico en fuentes de biomasa, y que de acuerdo con lo reportado por la Unidad de Planeación Minero-Energética (UPME) en el informe “Integración de las energías renovables no convencionales en Colombia”, residuos agrícolas provenientes de cultivos de café, arroz y plátano, presentan altos potenciales energéticos (superados solo por los asociados con caña de azúcar y panelera) (González Celis et al., 2020) y considerando que para el Departamento de Antioquia el café y el plátano ocupan el primer y segundo puesto con más hectáreas cultivadas (Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, 2021), se considera para este departamento según la *Hoja de Ruta del Hidrógeno en Colombia* (Minenergía, 2021) una materia prima prometedora para implementar en el campo de la gasificación de biomasa con miras a escalar la producción de H₂.

Sin embargo, la captura y almacenamiento de CO₂ son los principales aspectos por desarrollar para facultar la explotación del recurso existente y contribuir así a la descarbonización de múltiples usos. De donde, implementar tecnologías para la captura de CO₂ en las etapas pre o

post combustión es imperativo para contribuir en el desarrollo de las proyecciones nacionales en coherencia con la *Asociación Internacional de la Energía (IEA)*, que menciona la importancia de la intervención investigativa con un enfoque en la captura y almacenamiento de CO₂ (International Energy Agency, 2021).

Adicionalmente, el estudio de captura de las emisiones de CO₂ producidas durante la gasificación de biomasa, representa una estrategia para fortalecer el ODS 13: *Acción por el clima* para la reducción de emisiones totales de GEI (ONU, 2018), a la vez que contribuye de manera directa al posicionamiento del H₂ como vector energético y sufraga la creación de una matriz diversificada para avalar el acceso a servicios básicos accesibles, fiables y modernos conforme con el ODS 7: *Energía asequible y no contaminante* (ONU, 2017) y de la mano con el aprovechamiento de los residuos de biomasa como fuente de energía, acorde a la Ley 1715 de 2014 capítulo IV, que regula la integración de las energías renovables no convencionales al sistema energético nacional (Ley 1715 de 13 Mayo 2014, 2014).

Ante la importancia de la captura de CO₂ y la necesidad de desarrollar materiales amigables con el medio ambiente que puedan llegar a reducir la emisión de gases, las membranas nanoestructuradas, fabricadas con la técnica de electrohilado, se presentan como una opción prominente dada sus fibras de diámetros inferiores a una micra que generan una membrana porosa con alta área superficial y excelente permeabilidad a los gases (Janakiram et al., 2021; Jiamjirangkul et al., 2020; Olivieri et al., 2018; Sánchez-Laínez et al., 2018).

La técnica de electrohilado para la fabricación de membranas se considera una de las más efectivas para producir nanofibras continuas o membranas nanofibrosas de polímeros naturales o sintéticos (Elsabawy & Fallatah, 2018; Henao et al., 2020b; Heo et al., 2019; Jiamjirangkul et al., 2020; Nimkar et al., 2015; Olivieri et al., 2018; Yoo et al., 2010; X. Zong et al., 2020). Algunos

estudios de membranas electrohiladas para captura de CO₂ reportan materiales como poliestireno/poliuretano impregnado con polietilenimina (PEI) (Zainab et al., 2020), poliacrilonitrilo con diferentes cargas de estructuras metalorgánicas (MOF) y posteriormente impregnadas con PEI (Choi et al., 2020b), estructuras de imidazolato zeolítico (ZIF-8)/polivinilpirrolidona (PVP) (Fan et al., 2012), membranas porosas de polimetilsiloxano/fluoruro de polivinilideno modificado con fluoroalquilsilano (Y. F. Lin et al., 2016), entre otros.

Este proyecto presenta la fabricación y caracterización de membranas nanoestructuradas compuestas con materiales amigables con el medio ambiente para la captura de CO₂, en condiciones cercanas a la etapa de pre-combustión de H₂ con miras a ser parte de la evaluación de gasificación de biomasa proveniente del Departamento de Antioquia. La fabricación de las membranas incluyó polímeros naturales, materiales de relleno y funcionalización superficial con grupos amina para cumplir con los requerimientos para la captura de CO₂ en cuestión de energía necesaria y capacidad de captura a diferentes temperaturas.

El proyecto espera contribuir al aprovechamiento de la biomasa colombiana como un insumo para la generación de energía más limpia, presentando las membranas como una alternativa a la captura del CO₂ o a la separación de gases producidos en la gasificación de la biomasa, y poder así aprovechar la biomasa colombiana favoreciendo la seguridad energética, potenciando el uso de energías limpias y disminuyendo el impacto del calentamiento global alineados así con la transición energética y la disminución de CO₂ tal como se contempla en el Plan Nacional de Desarrollo (PND) 2022-2026 (Departamento Nacional de Planeación, 2023).

Objetivos

General

Evaluar membranas poliméricas compuestas nanoestructuradas de acetato de celulosa/PEI/zeolita fabricadas por la técnica de electrohilado, para la captura de CO₂ en la etapa de pre-combustión de hidrógeno obtenido de la gasificación de biomasa.

Específicos

- Obtener membranas poliméricas compuestas de acetato de celulosa/PEI/zeolitas nanoestructuradas mediante la técnica de electrohilado.
- Caracterizar las membranas obtenidas, mediante pruebas fisicoquímicas.
- Evaluar el potencial de las membranas para la captura de CO₂ a partir de ensayos de adsorción/desorción de CO₂.
- Analizar la selectividad de las membranas por medio de estudios de permeabilidad H₂/CO₂.

1. Capítulo 1: Marco teórico y estado del arte

1.1 PANORAMA DE LA TRANSICIÓN ENERGÉTICA EN COLOMBIA

Con la energía como insumo vital para el desarrollo de la sociedad, es fundamental asegurar su suministro sostenible y con esto garantizar la evolución de los sistemas sociales y económicos, esto, acompañado de los retos en materia climática y aumento en las emisiones de GEI han generado que las fuentes de energías renovables adquieran una posición cada vez más relevante dentro del mercado energético mundial. En un contexto previo a la pandemia generada por el Covid-19, se tenía previsto un crecimiento en la intervención de fuentes renovables, de una quinta parte para un periodo de 5 años hasta alcanzar un 12.4% de la demanda global en el año 2023 (C. Chen et al., 2020) y un 29% para el año 2040 (Energy Information Administration, 2040).

El estado colombiano no ha sido ajeno a este panorama y se ha alineado con los objetivos de desarrollo sostenible desde las políticas de estado, hablamos del ODS 7 en el que se establece garantizar el acceso a una energía asequible, segura, sostenible y moderna para todos, alrededor del cual se plantea aumentar el porcentaje de participación de energías renovables mejorando la

Capítulo 2

eficiencia energética e invirtiendo en la investigación de energías limpias; al ODS 12 producción y consumo responsable, en que se enmarcará la gestión sostenible, uso de recursos naturales y reducción de residuos. Haga clic o pulse aquí para escribir texto.

Del mismo modo, mediante la participación en la Conferencia de las Partes (Minambiente, 2021) el estado colombiano estableció el compromiso hacia el fomento de la descarbonización de la economía, y mitigación de los efectos del cambio climático, compromiso que obliga la apertura hacia fuentes energéticas de naturaleza renovable para el país. Con un planteamiento de aumentar la capacidad de generación de energía a través de energías limpias en 1500 MW para el 2030, mismo año en el que se deberá alcanzar una reducción del 20% en las emisiones de GEI (Departamento Nacional de Planeación, 2022; Washburn & Pablo-Romero, 2019)

En el Plan Nacional de Desarrollo de Colombia 2022 – 2026 el eje de Transformación productiva, internacionalización y acción climática, se adopta también esta preocupación, contemplando como catalizadores a) hacia una economía carbono neutral un territorio y una sociedad resiliente al clima b) transición energética justa, basada en el respeto a la naturaleza, la justicia social y la soberanía con seguridad, confiabilidad y eficiencia, c) desarrollo económico a partir de eficiencia energética, nuevos energéticos y minerales estratégicos para la transición (Departamento Nacional de planeación, 2022). Así Colombia plantea la creación de una matriz energética diversificada apoyada en la ley 2099 de 2021 para la gestión eficiente de la energía con pilares de transformación como modernización y cobertura construyendo un sistema energético eficiente, resiliente y competitivo con la adopción de energías no convencionales renovables (Ministerio de Minas y Energía Colombia, 2015).

Capítulo 2

Así lograr una transición hacia energías libres de carbono, seguras y sostenibles que permitan cumplir las metas trazadas es vital para el país. La Hoja de Ruta del Hidrógeno en Colombia le apuesta al combustible del futuro descarbonizado mediante la producción de H₂ verde para satisfacer la demanda en el sector transporte y la producción de H₂ azul con miras al sector industrial, contribuyendo a la competitividad del país en aplicaciones de combustible para electricidad, calor para edificaciones e insumos para productos. En este sentido, el H₂ como vector energético se perfila como una alternativa llamativa. Este combustible, además de no generar emisiones de carbono en su aplicación, puede obtenerse con diferentes fuentes de energía, desde el reformado de combustibles fósiles hasta el uso de fuentes no convencionales de energía renovable (FNCER). Contando la diversidad y riqueza ecosistémica del país, Colombia considera abastecer la demanda nacional de H₂ a mediano y largo plazo, contando eso sí, con una inversión oportuna en el desarrollo de nuevas tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂ para usar el recurso existente. Adicionalmente, en el país se adelantan mecanismos que incentivan a las industrias a invertir en la captura de CO₂ como etapa crítica para el posicionamiento del H₂ como un recurso energético potencialmente competitivo a largo plazo (Ministerio de Minas y Energía & Banco interamericano de Desarrollo, 2021; Ministerio de Minas y Energía Colombia, 2020).

No obstante, el país requiere no solo mejorar la incorporación de fuentes no convencionales de energía renovables, sino también desarrollar y apropiar tecnologías que permitan su aprovechamiento en el sistema energético nacional. Avanzando en el desarrollo, apropiación y escalamiento de tecnologías innovadoras en los procesos de generación, transformación y uso de la energía, se podrá asegurar la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero y contribuir a diversificar la matriz energética, asegurar un suministro confiable, fomentar un mejor

Capítulo 2

uso de la energía y en consecuencia permitir el surgimiento de nuevas oportunidades de crecimiento económico (Mesa & Lotero, 2021)

1.1.1 El H₂ como FNCER

La producción de H₂ por medio de FNCER, es la de mayor interés en lo referente a disminuir la dependencia de los combustibles fósiles y avanzar hacia una matriz energética sostenible. Este modo de producción puede categorizarse en dos alternativas. La primera, enfocada en aprovechar los excesos de producción de energía eléctrica proveniente de las fuentes de energía con altos niveles de variabilidad y disparidad entre la oferta y la demanda dado su principio de funcionamiento, como la energía solar o eólica, mediante electrólisis, pero que representa solo un 4% en su producción dados los altos consumos de electricidad y las dificultades de escalado (L. Cao et al., 2020). Haga clic o pulse aquí para escribir texto. Una segunda opción para la producción de H₂ de forma renovable es la producción a partir de biomasa por medio de procesos termoquímicos,

Aunque podría pensarse que la producción vía electrolisis es amigable desde el punto de vista ambiental por su no producción de CO₂ que los procesos termoquímicos para transformar la biomasa, esto no sería cierto, pues si se considera toda la cadena de suministro del H₂ (producción, transporte y consumo), existen diversos factores que pueden incidir en la generación de CO₂ como su distribución. Por su parte la producción a partir de biomasa puede reducir este tipo de emisiones cuando existe una amplia disponibilidad de materia prima de forma descentralizada y la producción de H₂ se lleva a cabo a nivel local, lo que reduce las emisiones asociadas con el transporte y por tanto una menor generación de contaminantes de forma global

Capítulo 2

(Gabrielli et al., 2020a). Además, si la producción de H₂ a partir de biomasa se acopla con procesos de captura de carbono puede reducirse aún más los niveles de emisiones.

Este último escenario es acorde con el caso colombiano, donde en cada región del país se dispone de diferentes tipos de biomasa, para aplicarse a nivel local en diferentes sitios del territorio nacional. Dicho enfoque de producción distribuida y aprovechamiento de la biomasa para la generación de H₂, se acopla con lo establecido en el capítulo IV de la ley 1715 de 2014 (Artículos 15 a 17) donde se promueve el desarrollo de la biomasa como fuente de energía, haciendo de este una alternativa llamativa para contribuir en el avance hacia una matriz energética sostenible (Ley 1715 de 13 mayo 2014, 2014).

1.1.2 La biomasa residual como generadora de H₂

La biomasa residual se evalúa a nivel sectorial y describe el sector agrícola, que incluye las especies de arroz, maíz, banano, caña de azúcar, café, palma de aceite y plátano; el sector pecuario, formado por actividades avícola, bovina y porcina, y, finalmente, el sector de residuos orgánicos urbanos que se ubican en la recolección de residuos de poda y centrales de abasto (Ministerio de minas y energía Colombia, 2011). Haga clic o pulse aquí para escribir texto.

Biomasa residual del sector agrícola: Colombia posee un área total sembrada de 30'003.065 hectáreas que equivalen a una producción total de 71'943.162 toneladas al año, donde se generan 331.638,72 t/año de residuos con un potencial energético de 11.657,07 Tera Joules (TJ)/año. En el departamento de Antioquia se cuenta con un área total sembrada de

Capítulo 2

325.738 hectáreas que producen 13´184.130 toneladas al año, generando alrededor de 26.673,30 toneladas de residuo agrícola por año, con un potencial energético de 2.064,92 TJ/año (Ministerio de minas y energía Colombia, 2011).

Biomasa residual del sector pecuario: Colombia cuenta con una población de 141´066.602 cabezas de ganado por año que producen 105´418.066 toneladas de estiércol en el mismo periodo. Este residuo a su vez se caracteriza por un potencial energético de 117.747.9 TJ/año. El departamento de Antioquia cuenta con un potencial energético de 11´995.27 TJ/año partiendo de 12´882.917 toneladas de estiércol al año, generado en la actividad pecuaria por aproximadamente 12´262.307 cabezas/ año en el departamento (Ministerio de minas y energía Colombia, 2011).

Biomasa Residual de los residuos orgánicos urbanos: Por su parte la biomasa residual del sector urbano presenta en Medellín, con una población de 3´306.490 de habitantes, una producción de 15745 toneladas/año de residuos sólidos orgánicos en los centros de acopio (central mayorista, minorista etc.), que equivalen a 35.96 TJ/año. Asimismo, se producen 7156 toneladas de residuos de poda, con un potencial energético de 25.89 TJ/año. En Colombia por su parte, el total de residuos urbanos es de 165.021 toneladas/año con un potencial energético de 409.85 TJ/año (Ministerio de minas y energía Colombia, 2011).

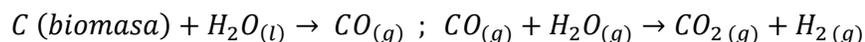
1.1.3 Producción de H₂ por biomasa

Capítulo 2

La producción mundial de H_2 tiene lugar a partir de procesos de conversión ya sea electroquímica, bioquímica o termodinámica (Gabrielli et al., 2020b) desde diferentes fuentes de energía como la solar, algas, biomasa, carbón, gas natural, combustibles fósiles o agua. La distribución de producción de H_2 por diferentes métodos es de 49 % por reformado de metano con vapor, 29 % de reformado de combustibles fósiles líquidos, 18 % para la gasificación de carbón, 3,6 % de electrólisis de cloruro de sodio y 0,40 % de electrólisis de agua (Asociación Chilena de Hidrógeno, 2021).

Las rutas biológicas o termoquímicas permiten alcanzar mayores eficiencias globales (~50%) y menores costos de generación [34] en comparación con las biológicas. El proceso termoquímico involucra la gasificación con vapor (GV), la gasificación con agua en condiciones supercríticas (GSC) y la pirólisis rápida (PR). En todos los casos el gas obtenido de estos procesos debe someterse a un proceso de separación y purificación para lograr la obtención del H_2 . Cada una de estas tecnologías tiene ventajas y limitaciones asociadas a su funcionamiento, pero la GV (Ecu. 1) es la que permite los mayores rendimientos en referencia a la producción de H_2 , con hasta 7g por cada 100 g de biomasa, en comparación de los 5 g y 3 g obtenidos por GSC y PR respectivamente (Arregi et al., 2018; Erney & Bernal, 2018; Zhang, Li, et al., 2019; Zhang, Xu, et al., 2019). Es importante resaltar que cada vía de producción de H_2 obtiene un producto con características específicas diferentes, el H_2 verde es producido mediante fuentes renovables, el H_2 azul es producido a partir de combustibles fósiles incorporando el proceso de captura de carbono y el H_2 negro es producido partiendo de combustibles fósiles (Y. Huang & Liu, 2020; Khan et al., 2021).

Capítulo 2



Ecu. 1

En Colombia se han estudiado diferentes fuentes no convencionales de energías (Castillo et al., 2015; Vargas Viyoga, 2021; Velásquez & Rincón, 2018) y se ha evaluado su potencial energético en residuos vegetales (Patiño Martínez, 2014), bagazo de caña (Macías Naranjo et al., 2014), fibra de palma africana (Daniel et al., 2018; Marquez Lasso, 2012), sólidos urbanos de municipios colombianos para la generación eléctrica (Alzate Arias et al., 2018) y se ha contempla la viabilidad técnica y económico de la gasificación de biomasa maderera (Perez et al., 2012). También han sido ya diseñados gasificadores de biomasa para la producción de biohidrógeno con potencial energético (Pérez-Bayer et al., 2009).

Lenis-Rodas y colaboradores, estudiaron numéricamente la gasificación de biomasa de alto contenido de humedad bajo calentamiento externo utilizando vapor como agente gasificante, encontrando que la concentración con una relación biomasa a vapor 1:23 alcanza mayor eficiencia en la producción de H₂. Sus conclusiones indican que la eficiencia del proceso disminuye cuando aumenta el flujo de vapor y el gas resultante contiene un 44,8 % de H₂ frente a un 4,6 % de CO₂ (Lenis-Rodas et al., 2021). También fue evaluada la producción de H₂ a partir de residuos sólidos orgánicos provenientes de una plaza de mercado de Bogotá- Colombia, encontrando que el bio-hidrógeno producido requiere la incorporación de un sistema de purificación y separación más eficiente (Avendaño Adames & Ladino Valbuena, 2019). Adicionalmente, Yepes Maya & Farid Chejne, 2013 caracterizaron biomasa residual del sector floricultor proveniente del oriente antioqueño como insumo para la gasificación por lotes, obteniendo un gas resultante con una composición de H₂ de 22,2 %.

Capítulo 2

En otros estudios se evaluaron los aspectos técnicos y ambientales al momento de producir energía de fuentes renovables como la biomasa (Cantillo et al., 2024; Rodríguez-Fontalvo et al., 2024; Ullman & Kittner, 2022), donde la cantidad de gas portador es uno de los aspectos a mejorar para reducir el impacto. Los investigadores sugieren reemplazar el etanol anhidrido, en el proceso, por lodo de prensa de caña de azúcar para alcanzar una eficiencia energética del 56% con una pila de H₂ y una huella de carbono de 1.21kg CO₂ Kw/h) (Sanchez et al., 2021). Por otra parte, aunque en Colombia la disponibilidad de materia prima promete la producción sostenible de H₂, se necesitan políticas públicas enfocadas a las estrategias detalladas para desarrollar capacidades de captura entre 15 y 180 Mt CO₂/año, con el estudio de la utilización y el almacenamiento de carbono para alcanzar las metas de los ODS y lograr la mitigación de los impactos del cambio climático (Domínguez et al., 2022). Haga clic o pulse aquí para escribir texto.

Finalmente, la mayoría del H₂ se produce mediante el reformado de combustibles fósiles, casi un 96% (L. Cao et al., 2020), lo que genera emisiones significativas de CO₂ al ambiente. Haga clic o pulse aquí para escribir texto. Teniendo en cuenta la preocupación global por mitigar estas emisiones y su efecto en el calentamiento global, es imperativo producir el hidrógeno de manera más limpia.

1.2 METODOLOGÍAS PARA LA CAPTURA DE CO₂ PRE Y POST COMBUSTIÓN

El CO₂ ocupa aproximadamente el 0,04 % del volumen total de la atmosfera, se encuentra en una concentración de acumulación de 400 ppm y se estima que hacia el 2050 alcance una

Capítulo 2

concentración total de 500 ppm. Frente a esta preocupación, diferentes metodologías han sido estudiadas para la captura de CO₂ pre y post combustión entre las cuales están la absorción por soluciones acuosas, absorción por líquidos iónicos, adsorción por materiales porosos sólidos, destilación criogénica y separación de membrana (Mostafavi et al., 2021; C. Wang et al., 2023; Zainab et al., 2020)

1.2.1 Absorción por soluciones acuosas

Las soluciones acuosas de aminas se han usado con éxito a escala comercial, con aplicación en procesos de captura de CO₂ para gases muy diluidos, o sea, que su concentración sea de 10 a 15 % (Villavicencio Márquez et al., 2018). Haga clic o pulse aquí para escribir texto. Es importante resaltar que en este tipo de proceso es determinante el tiempo de captura, ya que, cuanto más acelerada sea la cinética de absorción, menor será la cantidad de solución absorbente necesaria, por lo que, en muchas ocasiones es necesario usar oxoaniones como catalizadores para mejorar la eficiencia de la absorción que pueden ser arsenito, arseniato, fosfito, fosfato y borato (Phan et al., 2014). A pesar de ser una técnica bastante estudiada, su implementación requiere de alto costo capital y energético (Akbarzadeh et al., 2021; Zainab et al., 2020). Por tanto, las investigaciones se han centrado en el desarrollo de materiales con capacidades de adsorción de CO₂, de poco requerimiento energético, fácil producción y bajo costo, como una alternativa a las soluciones acuosas de aminas

1.2.2 Absorción por líquidos iónicos

Capítulo 2

En el proceso de absorción se separa el CO₂ del gas de combustión utilizando un sorbente líquido como la monoetanolamina (MEA), Carbonato de potasio y dietanolamina (DEA). Es así como, Noorani et al. 2021 sintetizaron líquidos iónicos a base de aminoácidos para aplicarlos en absorción de CO₂ y encontraron que cuando el líquido iónico poseía mayor cantidad de grupos amina disponibles mejoraba la capacidad de absorción gracias a la formación de especies de carbamatos (Noorani et al., 2021). Por otra parte, Mohammadi Nouroddinvand & Heidari, 2021 utilizaron MEA para aumentar la eficiencia en la absorción de CO₂ en un montaje experimental de lecho empacado giratorio de cuchillas de arco. Donde encontraron que con el aumento de la velocidad de rotación y la concentración de MEA se ve favorecida la eficiencia de absorción. También, Tiwari et al., 2021 sintetizaron nuevos líquidos iónicos para una absorción eficiente de CO₂, aquí la alcalinidad fue de suma importancia en la solubilidad del CO₂ para la reacción de formación de carbamatos. Además, estimaron que la capacidad de absorción cíclica alcanzaría un 90-96 %, evidenciándose que la regeneración de los absorbentes no genera pérdidas significativas del material hasta después de 4 ciclos.

Es importante tener en cuenta que el proceso de absorción se considera la tecnología más madura para la separación de CO₂, con características como alta eficiencia (superior al 90 %) y regeneración del absorbente mediante calentamiento y despresurización. Sin embargo, con alto gasto operativo, capital, requerimiento energético y corrosión del equipo (Mukhtar et al., 2020).

1.2.3 Adsorción por sólidos porosos

Los materiales porosos adsorbentes como la zeolita, las redes metal-orgánicas (en inglés MOF), la sílice mesoporosa, el carbón activado, entre otros, han sido ampliamente estudiados debido a

Capítulo 2

su estabilidad, cinética rápida y fácil manejo (Choi et al., 2020a). Las propiedades de adsorción de CO₂ por parte de sólidos porosos depende fuertemente de su área superficial, volumen del poro y funcionalización superficial con aminas (Anisie et al., 2022; Choi et al., 2020a; Henao et al., 2020a). Yusof et al., 2020 analizaron la modificación de una sílice fibrosa para realizar la adsorción física de CO₂, indicando que las propiedades físicas como alta área superficial, porosidad y superficie fibrosa favorecen la eficiencia de la fisisorción; la introducción de grupos amina en la estructura del material poroso favorece la adsorción de CO₂ debido a su carácter ácido y su afinidad con grupos básicos (Chen et al., 2014; Mello et al., 2009).

La funcionalización de la superficie de los materiales poroso con grupos aminas se realiza a través de una modificación física o química (Shen et al., 2017). La primera consiste en una impregnación de materiales porosos que se realiza comúnmente con polietilenimina (PEI), un polímero con abundantes grupos aminas, de bajo costo y termoestable. La modificación química, por su parte, está basada en la formación de un enlace covalente, entre la especie con grupo amina y el material poroso, un ejemplo de ello son los organosilanos como (3-aminopropil) trimetoxisilano (Sanaeepur et al., 2014). Esta modificación proporciona mayor estabilidad térmica que el método de impregnación, sin embargo, presenta menor cantidad de grupos amina en la superficie del material poroso que al usar el polímero PEI (Y. Wang et al., 2018).

(Zhou et al., 2021) utilizaron sílice sintetizada, de excelentes propiedades mecánicas, impregnada con amina en la superficie, el estudio encontró que las muestras dopadas con un 70 % de amina mejoraron el rendimiento de la adsorción con una capacidad máxima de 2,25 mmol/g de CO₂. Por su parte, Ma et al., 2021 produjeron carbones porosos derivados de la cascarrilla de avellana

Capítulo 2

codopados con nitrógeno- azufre. Aquí, el carbono resultante exhibió una alta adsorción de CO₂ de hasta 6,44mmol/g.

La tecnología de adsorción permite alcanzar alta eficiencia (superior al 85 %), con la gran ventaja de que el proceso reversible y el adsorbente se puede reciclar fácilmente. Así mismo, el requerimiento energético de la regeneración es ligeramente menor y se puede lograr una pureza de CO₂ superior al 95 % con una recuperación mayor al 80 %, pero se requiere aún mayor investigación en relación con el suministro energético alto al momento de la desorción (Varghese & Karanikolos, 2020).

1.2.4 Destilación criogénica

La destilación criogénica es una técnica que se puede adaptar industrialmente, pero con el inconveniente de necesitar una elevada intensidad energética por tonelada de CO₂ y ser viable solo para concentraciones de CO₂ superiores a 90 % v/v. Maqsood et al., 2017 implementaron una red de destilación criogénica que mostró un potencial prometedor en la reducción del requerimiento energético obteniendo un producto final purificado. Cuatro años más tarde, el mismo autor y sus colaboradores probaron la captura de CO₂ por separación criogénica evidenciando como el aumento de la presión favoreció la formación del líquido a partir del gas para temperaturas más altas, con purezas entre 97-99 % superiores a sus resultados anteriores y una disminución del 50 % en el requerimiento energético del proceso (Maqsood et al., 2021). De este modo, la destilación criogénica se utiliza para separar componentes de una mezcla gaseosa con una destilación a alta presión y muy baja temperatura.

Capítulo 2

1.2.5 Separación por membrana

Las membranas han despertado especial interés como una mejor alternativa para la adsorción de CO₂ debido a su simplicidad, fácil operación, bajo costo y versatilidad (Douna et al., 2022; Etxeberria-Benavides et al., 2020; Kim & Lee, 2013). Remiorz et al., 2019) estudiaron la tecnología de separación por membrana como tratamiento de los gases de combustión, encontrando que la humedad es un aspecto totalmente negativo por lo que la deshumidificación de los gases de combustión es un aspecto que requiere mayor investigación y optimización. Por otra parte, Tu et al., 2021 realizaron la separación por membrana selectiva al CO₂ funcionalizando con líquidos iónicos de amina, encontrando que las membranas de epíclorhidrina presentaron buenas propiedades mecánicas y coincidiendo con el estudio anterior, refleja que factores como contenido de humedad y la temperatura sobre la permeabilidad y la selectividad, deben ser optimizados en el proceso de separación. De tal forma, la separación de membrana facilita la adaptación para la separación de otros gases y se puede lograr una alta eficiencia en la separación de hasta un 80 %. No obstante, se tienen bajos flujos e incrustaciones, uso de alta energía y el rendimiento se ve muy afectado por las condiciones de los gases de combustión, como la baja concentración y presión de CO₂ (Gao et al., 2019).

. M. Cao et al., 2021 estudiaron la estabilidad y el rendimiento del catalizador/adsorbente con las membranas de tamiz molecular de carbono en un reactor de membrana híbrida. La ejecución para la generación de H₂ con captura simultánea de CO₂ en la etapa pre-combustión fue realizada a una temperatura de 250°C a una presión de 25 bar, obteniendo una eficiencia de captura mayor a 90 % con una pureza de CO₂ superior al 95 %.

Capítulo 2

Por otra parte, Yan et al., 2016 estudiaron la captura de CO₂ pre-combustión utilizando un lecho fijo de partículas de carbón en presencia de tetrahidrofurano e indican que, a menor tamaño de partícula mayor fue la adsorción del gas. Adicionalmente, en presencia de tetrahidrofurano y sílice a 274,2 K y 3,0 MPa, el reactor de lecho fijo presentó una selectividad de 5,53 %. (Xia et al., 2020) estudiaron el rendimiento de la adsorción de CO₂ de aerogeles de óxido de grafeno reducido con nanopartículas de hidrotalcita y óxidos metálicos mixtos a alta presión y temperatura antes de la combustión, alcanzando una capacidad total de captura de 2,33 mmol CO₂/gramo a 300°C y 8 bar.

Mukhtar et al., 2021 estudiaron la adsorción selectiva de CO₂/CH₄ a alta presión sobre estructuras basadas en triazina covalente funcionalizada con amina, este proceso mejora la capacidad de adsorción en un 94,99 % para CO₂ y 3,69 % para CH₄, ya que la amina mejora la selectividad de 2,745 a 5,145. Sin embargo, en este estudio se evidencia la relación entre la disminución en la capacidad de adsorción con el aumento de la temperatura. Otros investigadores han estudiado las estructuras metal-orgánicas- MOF para la captura de CO₂ pre-combustión y la purificación de H₂. (Nandi et al., 2015) expresan que la estructura Ni-(4-piridin carboxilato)₂ exhibe selectividad CO₂ /H₂ excepcional de 3,95 mmol/g, encontrando que los ultramicroporos generados aseguran estabilidad hidrolítica, hidrostática, la vida útil y la estabilidad frente a corrientes de gas húmedo. Chung et al., 2016 sintetizaron MOF (NOTT-101/OEt y VEXTUO) activadas con silicio que mostraron alta capacidad de captura de CO₂ de 3,8 mol/kg con alta selectividad CO₂/H₂ de 60.

Por su parte, Park et al., 2017 diseñaron una propuesta de separación de gases mediante adsorción por oscilación de presión en la recuperación de H₂ con alta eficiencia en la captura de CO₂ pre-combustión, encontrando que al aplicar una secuencia de cambio de presión incorporando una etapa de purga la recuperación de H₂ del gas de síntesis fue mayor al 98 %, con una tasa de purga de alimentación de 48,8 % y una compresión de CO₂ de 6 KW/mol CO₂/s.

Capítulo 2

Martín et al., 2012 evaluaron el desempeño de captura de CO₂ pre-combustión de carbones activados a base de resina de fenol-formaldehído hallando que la capacidad de ruptura de la mezcla ternaria CO₂/H₂/N₂ aplicando una presión de 15 bar alcanzó 6,5 mmol/g bajo una temperatura de 298 K y 5,8 mmol/g a 318 K. Otros estudios han trabajado en la tecnología de formación de hidratos de adsorción para la captura de CO₂ pre-combustión. Zhong et al., 2016 encontraron que la selectividad incrementa a medida que aumenta la saturación del lecho fijo de partículas de carbón. Además, algunos nanocompuestos de óxido de magnesio-MgO y sílice han mejorado la adsorción de CO₂ atribuida a la dispersión de MgO sobre los soportes de sílice. Por lo que, Hanif et al., 2019 consideran que a 200°C estos nanocompuestos son muy aplicables para la separación, detección y almacenamiento de gases.

Finalmente, Shan et al., 2018 experimentaron una metodología de síntesis basado en la polimerización interfacial para fabricar membranas de polímero enlazadas a bencidazol, donde las membranas construidas muestran buen rendimiento en la separación de H₂/CO₂, alta estabilidad a largo plazo mayor a 800 horas a una temperatura de 423 K y resistencia a alta presión. Sin embargo, en la mayoría de los estudios no se evidencia el uso de materiales sostenibles o biodegradables que además de contribuir a la separación de los gases de combustión, no se conviertan en un material aún más contaminante al final de su vida útil.

1.3 MEMBRANAS ELECTROHILADAS PARA LA CAPTURA DE CO₂

Capítulo 2

1.3.1 La técnica de electrohilado

En términos de tecnología aplicada, el electrohilado resulta de la combinación entre la electrostática y la dinámica de fluidos. El sistema general está compuesto por una bomba, una jeringa acoplada a una aguja de metal, un suministro de voltaje y un colector. Durante el proceso se empuja un polímero en solución a través de la aguja para formar una gota, luego el efecto del campo eléctrico y la tensión superficial hacen que la gota que ha sido extruida tome una forma cónica conocida como cono de Taylor (Castro Vega, 2016).

La técnica de electrohilado es aplicada en la obtención de fibras a partir de una solución viscoelástica; estas fibras poseen diámetro pequeño y son recolectadas formando mallas o andamios con gran área superficial, alta porosidad e interconexión de poros y flexibilidad. Es importante tener en cuenta algunos parámetros que influyen en el proceso como las propiedades de la solución que incluyen la viscosidad, concentración, tensión superficial y conductividad. También están las variables del proceso que se deben definir como el flujo de extrusión, voltaje aplicado, distancia entre la punta de la aguja y el colector. Además, las condiciones ambientales de procesamiento abarcando la humedad relativa y la temperatura. Por otra parte, se encuentran los arreglos estándar para el electrohilado, es decir, la disposición horizontal o vertical; así mismo, los tipos de colectores ya que pueden ser: plano metálico, una placa o cilindro giratorio; y la configuración de la punta de la aguja puede ser regular o Core-Shell (núcleo y cubierta). Gracias a las ventajas de las fibras obtenidas, el electrohilado se ha aplicado en productos textiles, sistemas de filtración, producción de piel artificial, dispositivos médicos, entre otros (Mejía Suaza et al., 2019).

Capítulo 2

La técnica de electrohilado permite construir membranas poliméricas con fibras de diámetro micro y nanométrico que conlleva a obtener un material poroso con alta densidad superficial [80] [92]. La versatilidad de la técnica permite obtener membranas de una variedad de polímeros sintéticos y naturales que además pueden incluir diferentes rellenos y ser modificada su superficie posterior a su obtención (Jiamjirangkul et al., 2020; Olivieri et al., 2018; Zainab et al., 2018) El material de relleno puede actuar como adsorbente (zeolita, MOF, sílice, entre otros) o contribuir en las propiedades mecánicas y térmicas de las membranas (nanotubos de carbono, grafeno, entre otros) (Correa et al., 2019).

1.3.2 Técnicas de caracterización de membranas

Las técnicas de caracterización desempeñan un papel fundamental en la ciencia de los materiales, para el análisis de propiedades, características típicas y aplicabilidad. Así, para los materiales electrohilados comúnmente se utilizan técnicas que proporcionen información morfológica, composicional, térmica y algunas técnicas específicas según la posible aplicación para la que fue fabricada la membrana.

Espectroscopia de fluorescencia de rayos X (FRX): La fluorescencia de rayos X es una técnica de caracterización no destructiva y de bajo costo (Torres-Rodríguez et al., 2022). Se utiliza para el análisis de la composición elemental de manera cuantitativa en una muestra. Consiste en la una radiación de energía a una longitud de onda corta que permite la identificación de elementos según la energía fluorescente que emiten (Rocha et al., 2015). Esta técnica es

Capítulo 2

mucho más precisa que el EDS y es utilizada comúnmente en estudios de multielementos en muestras de rocas, sedimentos, suelos y materiales silíceos (Plant et al., 2014; Sarala, 2015).

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR): La técnica espectroscópica estudia la interacción de la materia con la radiación luminosa, es decir, la radiación infrarroja en el espectro electromagnético (Correa et al., 2019). El espectro infrarrojo se divide en las regiones de: infrarrojo cercano, infrarrojo medio e infrarrojo lejano. Cada región presenta una aplicación diferente, emisión y fotoconductividad de sólidos, líquidos y gases. Se ha considerado una de las técnicas más efectivas para estudiar y comprender la química y grupos funcionales en varios tipos de membranas. De tal modo, se basa en las frecuencias vibracionales específicas de los enlaces químicos presentes en las sustancias y dichos niveles vibracionales dependen de la geometría molecular, masas atómicas o la superficie de energía potencial de la molécula (Mohamed et al., 2017; Sindhu et al., 2015).

Difracción de Rayos X (DRX): Es una técnica no destructiva que proporciona información detallada sobre la estructura cristalográfica de los materiales. Así, permite la recolección de datos referentes a los parámetros estructurales como el tamaño medio, la cristalinidad, deformación o defectos del cristal. Además, permite obtener información de las fases y orientaciones preferidas de los cristales, así evaluar los materiales de partida y confirmar la estructura de las zeolitas (Marín Muños, 2016; Sima et al., 2016)

Análisis termogravimétrico (TGA): Es una técnica analítica utilizada en la determinación de la estabilidad térmica de un material y su fracción de componentes volátiles

Capítulo 2

realizando un seguimiento al cambio de peso producido a partir del calentamiento de la muestra a una velocidad constante. Esta técnica permite estudiar fenómenos físicos como adsorción/desorción para analizar el potencial de captura de CO₂ de las membranas y vaporización (Parameshwaran et al., 2018). Además, los fenómenos químicos como la descomposición y deshidratación. El equipo TGA está compuesto por un horno, microbalanza, controlador de temperatura y un sistema de la recolección y visualización de los datos. (Rajisha et al., 2011).

Microscopía Electrónica De Barrido (SEM): La morfología de los materiales de partida y las membranas se observa mediante SEM que proporciona información sobre la microestructura y la homogeneidad de la superficie (Pinto et al., 2018). Concisamente, utiliza electrones como fuente de excitación que interactúan con los átomos de la muestra generando señales captadas por detectores que a su vez proporcionan una imagen de alta resolución que puede alcanzar gran profundidad de campo. Teniendo en cuenta que las membranas poliméricas carecen del carácter conductor para la interacción con la técnica, es necesario realizar un pretratamiento a la muestra mediante la pulverización catódica con una capa de metal como oro, oro-paladio, platino y cromo (Faraldos & Bahamonde, 2018).

Espectrometría De Dispersión De Energía De Rayos X (EDX/EDS): La composición y distribución de elementos de los materiales de partida y las membranas se analiza por EDX, que se describe como un proceso que identifica analíticamente la composición elemental presente en la muestra basándose en la excitación de átomos. Un haz de electrones golpea la muestra ocasionando un electrón de la capa interna del átomo sea expulsado dejándolo en un estado excitado. Para recuperar el estado estable un electrón de un nivel superior

Capítulo 2

desciende a la capa interna y para ello libera energía en forma de rayos X. Los rayos X liberados son característicos de cada elemento, lo que permite identificar la composición de la muestra (Orasugh et al., 2020; Polini & Yang, 2017).

Método Brunauer-Emmett-Teller (BET): El área superficial las membranas se determina por el método BET que involucra una etapa donde construye una isoterma de adsorción midiendo el N₂ fisisorbido por muestra y una etapa donde a partir del conocimiento del área de la sección transversal molecular se calcula el área de superficie específica. Así, BET asume la adsorción de gas multicapa en la superficie del adsorbente, es decir, las nanofibras o el relleno adsorben un volumen específico de moléculas de gas N₂. De tal manera, el área de superficie BET se calcula a partir del cociente entre el producto del volumen adsorbido por una sola capa con el número de Avogadro y el área de superficie de una sola molécula de gas adsorbida en el sólido (Jaroniec et al., 1998; Palchoudhury et al., 2015; Thommes, 2007).

Desorción a temperatura programada (TPD): Es una técnica utilizada evaluar la desorción sobre una superficie sólida con un protocolo de temperatura previamente programado. Se utiliza generalmente en procesos catalíticos donde se estudia la interacción de gases al reaccionar con superficies de materiales sólidos. Permite la evaluación de sitios activos, la quimisorción (Ivie et al., 2013; Schmid et al., 2023). Comúnmente se selecciona una muestra a analizar, se coloca en un reactor de diferente configuración, según el caso. Luego se deja fluir un gas inerte que actúa como barrido de remanente o sustancias que pueden contaminar la muestra. Posteriormente, se calienta a temperatura programada y se da paso al gas de interés. Finalizando

Capítulo 2

con la desorción aplicando altas temperaturas y controlando la variación del gas desorbido mediante un detector (Fonseca et al., 2022; Ishii & Kyotani, 2016).

Ensayos de permeabilidad H₂/CO₂: En los ensayos de permeabilidad de gases se realiza el montaje de un sistema donde estén presentes tres componentes principales, la fase gaseosa de interés, el gas de purga o arrastre y el sólido o muestra en particular (X. Wu et al., 2022a). Los parámetros de operación para este tipo de sistemas son: la presión, el flujo y el tiempo de exposición. Comúnmente se utiliza una mezcla de gases equimolar a una presión y flujo fijo y se acoplan a un sistema de cromatografía o espectrometría para la cuantificación de los resultados (Q. Wu et al., 2023). Los ensayos de permeabilidad permiten comprobar que la barrera sólida no atrapa moléculas del gas en el interior de modo que este se difunda a través de la muestra (Hou et al., 2023).

1.3.3 Membranas para capturan CO₂

Algunos reportes de membranas por electrospinning para captura de CO₂ son las elaboradas de poliestireno/poliuretano impregnado con PEI (Zainab et al., 2018), las de poliacrilonitrilo con diferentes cargas de MOF y posteriormente impregnadas con PEI (Choi et al., 2020b), ZIF-8/PVP (Sánchez-Laínez et al., 2018), entre otros. Investigaciones recientes se han enfocado en el desarrollo de membranas amigables con el medio ambiente y que además tengan alta estabilidad térmica y resistencia mecánica para la captura de CO₂ pre y post combustión (Anisie et al., 2022; Sánchez-Laínez et al., 2018).

Capítulo 2

Los polímeros biodegradables y no tóxicos naturales tales como la celulosa, el quitosano, la seda, alginato y sus derivados son una alternativa para el desarrollo de membranas nanoporosas para captura de CO₂. En este estudio se seleccionaron algunos materiales provenientes de fuentes naturales y renovables para la fabricación de las membranas con compuestas. El CA, un material versátil con propiedades únicas como biopolímero sostenible, se deriva de la celulosa de las plantas como la pulpa de madera y la borra de algodón, es de interés para la sustitución de plásticos de un solo uso, en la industria textil, aplicaciones médicas, entre otros. La disponibilidad de la materia prima es abundante porque se obtiene de diversos materiales de origen vegetal. se descompone después de su uso en celulosa y ácido acético por la acción del agua en el entorno natural sin generar impactos negativos (Rai & Choure, 2023; Slejko et al., 2024).

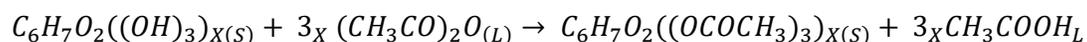
Las membranas serán compuestas con zeolitas de origen natural y sintético para evaluar la incorporación del material cerámico en el biopolímero y la aplicabilidad del material de matriz compuesta. La CLN es una zeolita nanoestructurada de origen natural y renovable que se caracteriza por sus propiedades de intercambio catiónico que la hace atractiva en aplicación ambientales para tratamiento de aguas, manejo sostenible de suelos agrícolas, adsorbentes y catalizadores (Cataldo et al., 2023; Dura et al., 2023a). También se estudia la combinación del CA con ZSM-5 electrohiladas, siendo la ZSM-5 una zeolita nanométrica sintetizada mediante rutas eficientes y respetuosas con el ambiente. Posee alta superficie, estabilidad hidrotérmica y excelente rendimiento catalítico, además, al finalizar su ciclo de vida tras su uso en ciclos repetidos en aplicaciones principales, se puede reciclar y reutilizar como materia prima silíceo de alta calidad en procesos de geo-polimerización que contribuye a reducir las emisiones de GEI en la gestión de desechos metalúrgicos (Shao et al., 2022; L. Zong et al., 2021). Adicionalmente, se selecciona la PEI que es un polímero potencialmente biodegradable, caracterizado por su baja

Capítulo 2

toxicidad y propiedades antibacterianas, es soluble en agua y generalmente se aplica en procesos de adsorción de contaminantes (Bucatariu et al., 2022; Subianto et al., 2017).

1.3.4 Acetado de celulosa

El CA (Figura 2) es un biomaterial éster de celulosa que se caracteriza por ser biodegradable y se considera muy valioso por estar presente en la pared celular de las plantas verdes (Wsoo et al., 2020). Es un polímero biodegradable, biocompatible y no tóxico que fue descubierto por Schützenberger en 1865 el CA (H. Huang & Dean, 2020; Seddiqi et al., 2021). Se produce comúnmente durante la acetilación uniforme con ácido acético acuoso, posteriormente hay lugar al proceso de deshidratación seguido de una reacción en presencia de catalizador como el ácido sulfúrico, dando como resultado un material que puede contener entre 29 y 45 % de acetilo y de esto dependerá si se considera mono, di o tri CA (Ecu. 2) (Holtzapple, 2003; Kaur et al., 2018).



Ecu. 2

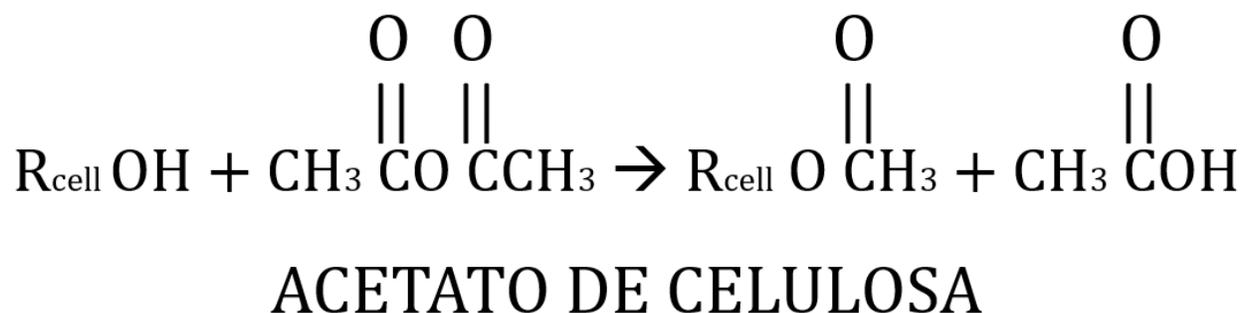


Figura 2. Formula molecular CA. Fuente: Elaboración propia

1.3.5 Zeolitas

Las zeolitas son minerales microporosos que se caracterizan por una estructura tridimensional, compuesta por aluminosilicatos en su forma de tetraedros correspondientes a SiO_4 y AlO_4 (Leung et al., 2007). Comúnmente en las zeolitas el contenido de silicio siempre es mayor al de aluminio, su estructura cristalina en forma de canales facilita la capacidad de intercambio iónico, aplicaciones catalíticas y procesos de adsorción (Pabiś-Mazgaj et al., 2021). Las zeolitas se clasifican según su procedencia que pueden ser naturales o sintéticas, entre sí, comparten la generalidad de su composición basada en aluminosilicatos hidratados de cationes como el magnesio, calcio, potasio y sodio que a su vez se pueden agrupar como alcalinos y alcalinotérreos (Mohammadzadeh Kakhki et al., 2023; Pavelić et al., 2018a; Raval et al., 2016)

Zeolita natural - Clinoptilolita: La CLN es un mineral microporoso formada por anillos de 8 a 10 miembros (Figura 3), pertenece al grupo de cinco minerales conocido como la

Capítulo 2

heulandita (Marantos et al., 2012). Es muy abundante en la naturaleza y se caracteriza por sus excelentes propiedades fisicoquímicas como: intercambio iónico, atracción de cationes en poros y canales, alta resistencia térmica hasta los 750°C sin destruir su estructura durante 12 horas de trabajo (Pavelić et al., 2018b), con un área superficial de aproximadamente 23 a 37.9 m²/g, diámetro promedio de poro 120 Å y un volumen de poro de 0.07 cm³/g (SOARES et al., 2010). que le confieren la capacidad de participar como filtros, adsorbentes, aplicaciones médicas y catalíticas. (Mohammadzadeh Kakhki et al., 2023; Pavelić et al., 2018a; Raval et al., 2016).

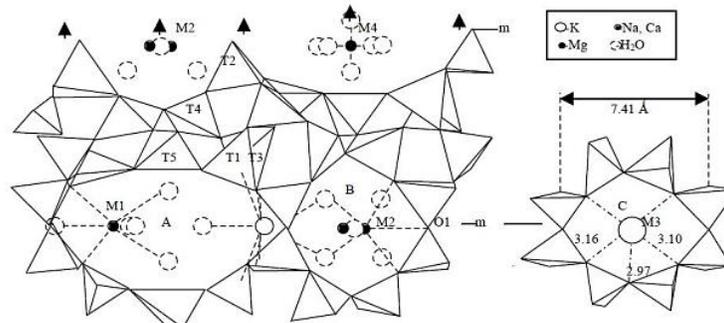


Figura 3. Estructura de la CLN. Fuente (Montes-Luna A. de J. et al., 2015)

Zeolita Sintética- ZSM-5: es una zeolita con alto contenido de sílice que se caracteriza por una estructura tridimensional microporosa de canales sinusoidales y rectos (Figura 4). Se ha estudiado como catalizador en síntesis de aromatización, isomerización y craqueo (Kadja et al., 2023; Q. Liu et al., 2023a), en aplicaciones de descontaminación como la captura de CO₂ (R. Jin et al., 2023a), purificación de aguas residuales (Pirvu et al., 2023) y detección de metales pesados (Tamizhdurai et al., 2020) e incluso se ha estudiado para ingeniería de tejidos incorporada en fibras electrohiladas.

Capítulo 2

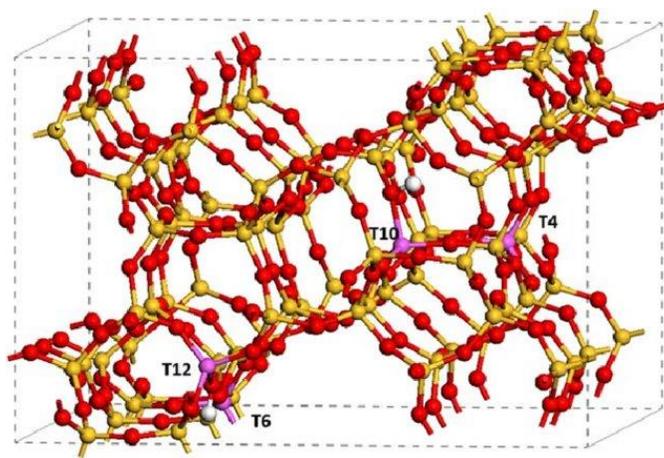


Figura 4. Estructura ZSM-5. Fuente (Mei & Lercher, 2017)

Polietilnamida: La PEI es un polímero (poliamina orgánica) con contenido de amina y soluble en agua. Tiene lugar durante la polimerización de aziridina asistida por un catalizador ácido. Se clasifica en dos especies de PEI: El lineal que posee grupos primarios y secundarios de aminas y ramificada (Figura 5) que adicionalmente posee grupos terciarios (Amin et al., 2020; Kumar et al., 2017; Vicennati et al., 2008).

Capítulo 2

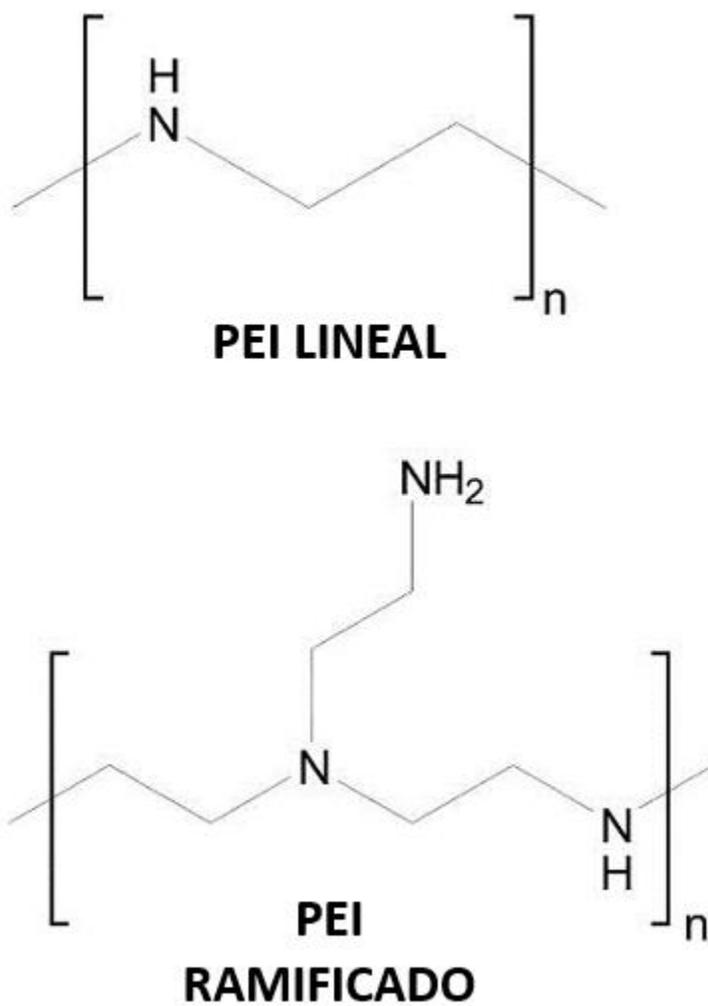


Figura 5. Estructuras químicas de la polietilenimina (PEI) Fuente: Ajustado de (Kafil & Omid, 2011)

1.3.6 Membranas electrohiladas para captura de CO₂ pre-combustión

Capítulo 2

El uso de la técnica de electrohilado ha ganado importancia en la fabricación de membranas poliméricas para aplicación en procesos de captura de CO₂ y han sido utilizadas diferentes mezclas de soporte polimérico con rellenos o funcionalización de superficie. Por ejemplo, adsorbentes de carbono poroso con mezclas de polímero como Poliacrilonitrilo (PAN) con polivinilpirrolidona (PVP) (Zainab et al., 2020), fluoruro de polivinilideno (PVDF)/PAN (Heo et al., 2019) o solo PAN (X. Zong et al., 2020). Encontrando que el PAN es un precursor rico en nitrógeno para el carbono y al combinarlo con PVDF incrementa el rendimiento en la captura al mejorar el área superficial y la estructura del poro.

Por otra parte, el PAN con carbón activado funcionalizado, ya sea con óxidos metálicos como MgO (Othman et al., 2021) o con amina como la impregnación con melamina (Jeong et al., 2019), han indicado que la activación química de la superficie permite la adsorción preferencial de CO₂. También se han utilizado nanofibras de carbono con PAN modificados químicamente con dicianidimida (Q. Li et al., 2018) y se ha combinado con polivinilalcohol (PVA) y óxido de cobalto (Iqbal, Wang, Ge, et al., 2016), mostrando nanofibras con una mayor adsorción de CO₂ a baja temperatura. Se ha estudiado también la capacidad absorbente de nanotubos de carbono con PAN (Iqbal, Wang, Ahmed Babar, et al., 2016), incluyendo también combinaciones con polianilina y PVA (Nimkar et al., 2015). Las nanofibras obtenidas presentan una geometría no tejida orientadas aleatoriamente, fomentando la adsorción y difusión de CO₂ gracias a la estructura mesoporosa, flexibilidad y conductividad. Algunas mezclas de nanotubos de carbono con PEI y poliamida arrojaron resultados favorables con relación al PEI, mostrando como su integración en la membrana mejora en gran medida la selectividad y adsorción de CO₂ y alta resistencia mecánica (Zainab et al., 2017b).

Capítulo 2

En general, es notorio que el PEI por sus grupos funcionales mejora ampliamente las capacidades adsorbentes de las membranas, generando gran interés en el estudio de mezclas con diversas estructuras poliméricas como PVA que favorece el incremento de las propiedades térmicas de las nanofibras (Eminoğlu et al., 2015), poliestireno (PS) que aumenta la resistencia mecánica de las membranas (Dolanský et al., 2019; C. L. Huang et al., 2020), PAN con PVP (Y. Zhang et al., 2017) y PS con poliuretano (PU) (Zainab et al., 2018). También, se ha combinado el PEI con otros materiales porosos para obtener membranas compuestas como: sílice/PEI (Henaó et al., 2020b) y MOF/PEI/PAN donde la selectividad de la adsorción aumenta al incorporar otros materiales porosos como los MOF (Choi et al., 2020c).

Otras aminas se han utilizado para aumentar la adsorción de CO₂ de los materiales electrohilados. Por ejemplo, Marin et al., 2019 utilizaron furfuralimina con quitosano y polietilenglicol para mejorar la capacidad de electrohilado, estos autores encontraron que una alta concentración de amina conduce a una estructura compacta que disminuye la accesibilidad de sitios activos para la adsorción de CO₂ de ahí que es importante tener en cuenta el punto crítico de la concentración de amina para obtener membranas con poros interconectados funcionalizados adecuadamente. Por otra parte, se han utilizado etanolaminas con PAN mostrando que la adsorción de CO₂ está determinada por el tiempo y la temperatura de captura ya que, con el incremento de la temperatura en el sistema de adsorción, menor será la captura para este tipo de membranas (Olivieri et al., 2018). Además, con PVDF se obtiene una membrana que posee características de buena humectabilidad, estructura y porosidad (Abdolahi-Mansoorkhani & Seddighi, 2020).

Capítulo 2

Por último, se han fabricado membranas de polipropileno (PP) con etanolamina-dietanolamina-trietanolamina, observando que el área superficial fue conveniente para favorecer la adsorción selectiva de CO₂, adicionalmente, la membrana posee una funcionalización superficial adecuada (Abbasi, Nasef, Babadi, et al., 2019; Abbasi, Nasef, Kheawhom, et al., 2019). Por otra parte, Jiamjirangkul et al., 2020 estudiaron la capacidad adsorbente de un material compuesto de quitosano, PVA-MOF (Cu-BTC) con una fibra construida con capacidad de adsorción/desorción de 14 ciclos a 100 kPa y 298 K, por lo que sugieren que es un material candidato potencial en la separación selectiva del gas. Otros estudios han utilizado MOFs para fabricar membranas por electrohilado combinado con diversos polímeros como PAN/UTSA-16 (Gaikwad et al., 2021; Y. Zhang et al., 2018), PS con HKUST-1 o MOF-199 (Armstrong et al., 2018), PVA con Ta-MOF (Sargazi et al., 2020) y acetato de celulosa con MIL-53(Al)-NH₂, Al-PMOF y ZIF-8 (Dai et al., 2020). También el ZIF-8 ha sido estudiado en captura a temperatura ambiente (Bayati et al., 2019) y ZIF-67 evaluada a 30°C y 3 MPa (X. Wu et al., 2020), estos últimos presentaron estructuras similares a las zeolitas. En definitiva, todos los estudios relacionados concuerdan en que los MOFs mejoran la selectividad y área superficial de las nanofibras tanto en mallas como en membranas.

Adicionalmente, para procesos de captura de CO₂ también se ha utilizado como adsorbente la zeolita (Oloye et al., 2020; Sánchez-Laínez et al., 2018), de ahí que se hayan investigado diferentes tipos de zeolita como: zeolita 4A analizada para captura a temperatura ambiente y 1 bar (Panda et al., 2019); Zeolita faujasita- FAU probada para captura entre 110 y 140°C y una presión de 75 psig (F. Zhu et al., 2020). En consecuencia, la zeolita ha despertado gran interés por su microporosidad definida que favorece la aplicabilidad en la fabricación de membranas por diferentes métodos con soportes poliméricos. De tal modo, Fisher et al. (2011) desarrollaron un

Capítulo 2

proceso de captura de CO₂ con zeolita tipo 13X en corrientes de gas, lo cual permitió la sorción a alta presión, alrededor de 280 psi y temperatura moderada de aproximadamente 150°C (Fisher et al., 2011). Posteriormente, Bryan et al. (2014) realizaron membranas de matriz mixta con zeolita 13X y poli (óxido de amida-b-etileno) logrando una captura a temperatura moderada de 135°C (Bryan et al., 2014). Más tarde, Ramasubramanian et al., 2015 fabricaron membranas compuestas multicapa de zeolita tipo Y con polisulfona, de modo que alcanzaron a capturar CO₂ con alta permeabilidad favorecida por la microporosidad de la zeolita junto con una adsorción preferencial a una temperatura de 57°C y una presión de 1 atm. Sin embargo, se debe tener en cuenta un polímero adecuado para mejorar las condiciones de captura. También, W. Zhang et al., 2020 electrohilieron PVP/zeolita para obtener membranas con una morfología adecuada y alta estabilidad mecánica que permite purificar el biogás analizado mediante procesos de adsorción.

Cuando se electrohila CA se debe tener en cuenta la concentración de este material, ya que, esta juega un papel importante en las membranas que se obtienen. Este material también se ha utilizado ampliamente en la fabricación de membranas electrohiladas para aplicaciones ambientales, como es el caso de Elmaghraby et al. 2022 que evaluaron la viabilidad de fabricar membranas electrohiladas de CA con Carbón negro para la eliminación de aceite en cuerpos de agua en casos de derrames de petróleo (Elmaghraby et al., 2022a). Sarioglu et al. 2013 incorporaron una red de CA electrohilada para la inmovilización de *Acinetobacter calcoaceticus* STB1 con el fin de eliminar de manera eficiente el amonio en cuerpos de aguas (Sarioglu et al., 2013). En el caso de la aplicación del CA en procesos de captura de CO₂, Mo et al. 2022 indican que la porosidad y alta área superficial de las membranas electrohiladas de CA/ imidazolato zeolítico-67 aumenta su funcionalidad en el entorno ecológico favoreciendo la captura de CO₂ (Mo et al., 2022).

Capítulo 2

La ZSM-5 electrohilada ha sido estudiada para múltiples aplicaciones, Ratanathavorn et al., 2015. sintetizaron fibras de sílice/ZSM-5 mediante electrohilado asistido por sol-gel complementado por un proceso hidrotermal, obteniendo fibras con grandes ventajas por su flexibilidad y forma. W. Zhang et al., 2020b electrohilaron ZSM-5 con polivinilpirrolidona (PVP) para la mejora del biogás mediante la adsorción de CO₂ comparando los ciclos de captura y reciclabilidad por cambios de presión. Sun et al., 2021 electrohilaron nanofibras altamente dispersas de SnO₂/ZSM-5 como sensor selectivo al formaldehído donde se evidencia que la zeolita mejora las propiedades de detección con mayor respuesta, es decir, mayor sensibilidad. Palomo et al., 2022 prepararon catalizadores fibrilares de ZrO₂/ZSM-5 mediante la técnica de electrohilado de un solo paso, los catalizadores fabricados funcionaron de manera eficiente en la deshidratación de metanol. Mofarrah et al., 2023 estudiaron la viabilidad de fabricar nanofibras de policaprolactona/ZSM-5 con dexametasona y ácido ascórbico para aplicación en ingeniería de tejido óseo con liberación sostenida y controlada de los compuestos terapéuticos, donde encuentran que la ZSM-5 cocargada mejora ampliamente las capacidades funcionales del andamio para terapias regenerativas.

Además, en procesos de captura de CO₂ la ZSM-5 ha mostrado resultados prometedores. Cuando la ZSM-5 es funcionalizada con tetraetilpentamina TEPA mediante impregnación húmeda presenta una estructura mesoporosa que contribuye a la captura de aproximadamente 0.9 mmol/g a 40°C (Y. Wang et al., 2017). Se ha reportado también que al funcionalizar por doble impregnación con TEPA se alcanza una adsorción de hasta 6.28 mmol/g (Kalantarifard et al., 2017). Cuando la ZSM-5 es funcionalizada con PEI mejora la capacidad de adsorción de CO₂ a una temperatura de 120 °C lo que sugiere que este adsorbente no requiere un enfriamiento de los gases de combustión en el proceso de separación de CO₂ (Y. Wang, Du, et al., 2018). También

Capítulo 2

se ha encontrado alto rendimiento en la captura a medida que aumenta el porcentaje de etilendiamina dentro de la estructura porosa de la ZSM-5 con una adsorción de 6.13 mmol/g, en este estudio se utilizó energía de microondas para eliminar el CO₂ adsorbido con el fin de promover la reutilización eficaz de los adsorbentes (Z. Lin et al., 2018).

Recientemente se han estudiado zeolitas naturales como relleno de fibras electrohiladas, la CLN es un ejemplo claro de esto y cuando se ha electrohilado generalmente se aplica en procesos de descontaminación ambiental como el tratamiento de aguas. Se han fabricado membranas electrohiladas de poliacrilonitrilo/CLN para la purificación de aguas agrícolas, de lluvia y de manantial contaminadas con hidrocarburos aromáticos policíclicos, logrando una recuperación superior al 86 % (Mollahosseini et al., 2022). Zendejdel & Nouri, 2021 probaron membranas electrohiladas de polietersulfona con nanopartículas de plata y CLN en la eliminación de la DQO en muestras de agua, obteniendo una remoción aproximada del 85 %. Picón et al., 2023 evaluaron exitosamente la eliminación de azul de metileno y tetraciclina en muestras de agua con membranas electrohiladas de tereftalato de adipato de polibutileno (PBAT) y CLN. Adicionalmente, la CLN en su forma natural se ha utilizado como material sostenible para captura de CO₂, mostrando excelente respuesta a una temperatura moderada de 338K (Davaranpanah et al., 2020a), Adicionalmente, se reporta alta selectividad por el CO₂ sobre CH₄ y N₂ (Diógenes et al., 2022a). Sin embargo, para esta aplicación de adsorción de CO₂ no se reporta aún la CLN electrohilada.

2. Capítulo 2: Metodología

Este capítulo desarrolla las etapas experimentales realizadas para el alcance de los objetivos propuestos (Figura 6), se describen los materiales utilizados, el pretratamiento de las zeolitas natural y sintética, la preparación de soluciones y condiciones de electrohilado. Finalmente, la etapa de impregnación, caracterizaciones, ensayos de captura y permeabilidad.

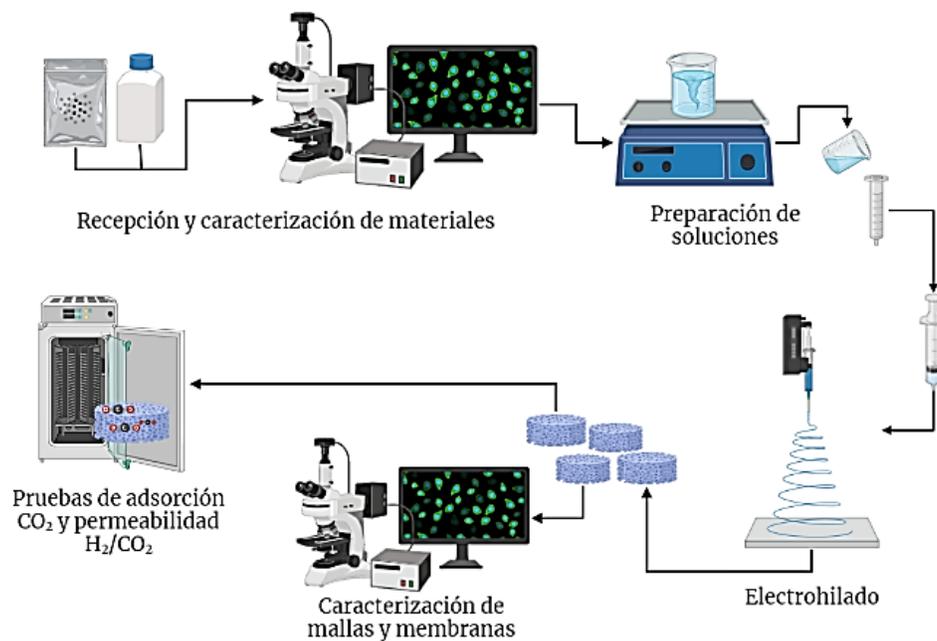


Figura 6. Esquema metodología. Fuente: Elaboración propia (Creado con Biorender)

2.1. Materiales

El acetato de celulosa 39.8 Wt % Acetyl Sigma-Aldrich, Diclorometano (DCM) RA ACS R. ACS, ISO, Reag., Ph Eur, Acetona ACS, ISO, Reag., Ph Eur, N, N Dimetilformamida (DMF) ACS, ISO,

Capítulo 2

Reag., Ph Eur, Cloroformo Chemí fueron suministrados por el laboratorio de Química y termodinámica, La CLN empleada fue adquirida de una empresa de origen colombiano (Zeocol S.A.S), localizada en Armenia - Quindío, dedicada a la comercialización de CLN extraída de canteras ubicadas en Ecuador y la ZSM-5-Ammonium empleada es de marca Alfa Aesar (Zeolite ZSM-5, ammonium R19A071) (cortesía del profesor Omar Gutiérrez). Se usa el equipo de electrohilado BIOINICIA del laboratorio de biomateriales y electromedicina.

2.2. Pretratamiento Clinoptilolita

El pretratamiento de las zeolitas se realiza con el fin de promover la actividad de adsorción basada en procesos de separación de mezclas H_2/CO_2 . La Clinoptilolita en estado sólido se tamiza hasta pasar por malla $5\mu m$, posteriormente es macerada previo a la calcinación a $500^\circ c$ durante 1h, después se deja en reposo temperatura ambiente por 30 min (Zendelska et al., 2018). Luego se lleva a dispersión con acetona en ultrasonido por 30 minutos, finalizando con agitación magnética por 2h hasta incorporación en la solución polimérica.

2.3. Pretratamiento ZSM-5

Por el contenido de amonio presente en la zeolita sintética, se realiza un secado al vacío durante 24 horas a $150^\circ C$, posteriormente se almacena en un desecador hasta la preparación de soluciones, donde se dispersa en acetona previo a la incorporación en la solución polimérica.

2.4. Preparación de soluciones y fabricación de membranas electrohiladas

Se prepararon soluciones de CA puras en DCM: DMF: Acetona relación 1:1:2 (Matulevičius et al., 2014) y modificadas con CLN al 2, 5 y 7 % w/w. También se prepararon soluciones de CA puras en Acetona: Cloroformo relación 1:1 (Tran et al., 2014) y modificadas con CLN y ZSM-5 al 25 y

Capítulo 2

50 % w/w. Se agita magnéticamente a 600 rpm y calentamiento a 35°C hasta homogenización completa. Las concentraciones seleccionadas para la carga zeolítica, se definen a partir de la aplicabilidad del producto final de electrohilado en la separación de gases pre-combustión de H₂ obtenido de la gasificación de biomasa, donde se requiere una participación significativa del material cerámico en las membranas, alcanzando un equilibrio entre las concentraciones utilizadas y la viabilidad de implementar la técnica de electrohilado en condiciones de operación específicas.

Se utiliza un equipo de electrohilado con una configuración vertical de plano colector de aluminio, se carga la solución en jeringas de 5mL, a una distancia de 10 cm, aplicando un voltaje positivo en el capilar de 18kV para las membranas de CA puras, 20kV para las membranas de fibras lisas y 30 kV para las membranas de fibras porosas, se configura un flujo de 3mL/h, a temperatura ambiente y una humedad relativa menor al 50 %. En la Tabla 1 se encuentra la nomenclatura con la que se hace referencia a cada uno de los materiales puros y electrohilados a lo largo del documento, adicionalmente se relacionan las caracterizaciones que aplican en cada caso.

2.5. Impregnación de membranas electrohiladas

El proceso de impregnación se ajustó siguiendo la metodología descrita en (Henao et al., 2020a) Se prepara una solución de PEI en etanol al 10 % y 30 %, posteriormente se sumerge la membrana de ZSM-5 50 %_p, se lleva a calentamiento y agitación hasta evaporación completa del solvente. Posteriormente se lleva a la estufa de secado con el fin de eliminar el solvente residual.

Capítulo 2

Tabla 1. Nomenclatura de los materiales y las caracterizaciones realizadas

Nomenclatura	Composición	Caracterizaciones									
		F R X	F T I R	D R X	T G A	S E M	E D S	T P D	B E T	AD CO ₂	H ₂ /CO ₂
CLN PURA	Muestra de zeolita Clinoptilolita PURA	x	x	x	x	x		x	x	x	
ZSM-5 PURA	Muestra de zeolita ZSM-5 pura		x	x	x	x		x	x	x	
CA PURA_S	Membrana de acetato de celulosa electrohilada solvente DCM: DMF: Acetona		x		x	x					
CLN 2 %_S	Membrana de acetato de celulosa electrohilada modificada con Clinoptilolita al 2 % solvente DCM: DMF: Acetona		x		x	x					
CLN 5 %_S	Membrana de acetato de celulosa electrohilada modificada con Clinoptilolita al 5 % solvente DCM: DMF: Acetona		x		x	x					
CLN 7 %_S	Membrana de acetato de celulosa electrohilada modificada con Clinoptilolita al 7 % solvente DCM: DMF: Acetona		x		x	x					
CA PURA_P	Membrana de acetato de celulosa electrohilada solvente Acetona: Cloroformo		x	x	x	x			x	x	
CLN 25 %_P	Membrana de acetato de celulosa electrohilada modificada con Clinoptilolita al 25 % solvente Acetona: Cloroformo		x	x	x	x				x	
CLN 50 %_P	Membrana de acetato de celulosa electrohilada modificada con Clinoptilolita al 50 % solvente Acetona: Cloroformo		x	x	x	x	x	x	x	x	x
ZSM-5 25 %_P	Membrana de acetato de celulosa electrohilada modificada con ZSM-5 al 25 % solvente Acetona: Cloroformo		x	x	x	x				x	
ZSM-5 50 %_P	Membrana de acetato de celulosa electrohilada modificada con ZSM-5 al 50 % solvente Acetona: Cloroformo		x	x	x	x	x	x	x	x	x
ZSM-5 50%_P / PEI 10%	Membrana de acetato de celulosa modificada con ZSM-5 al 50 % e impregnadas con PEI al 10%		x			x					
ZSM-5 50%_P / PEI 10%	Membrana de acetato de celulosa modificada con ZSM-5 al 50 % e impregnadas con PEI al 30%		x			x	x				

2.6. Caracterización de los materiales

2.6.1. FTIR

Las mediciones espectroscópicas mediante FTIR, se realizaron utilizando el equipo IRTracer-100 SHIMADZU del Laboratorio de Química y Caracterización del ITM parque i. Los espectros de absorbancia se obtuvieron en el rango de 400 a 4000 cm^{-1} con 32 exploraciones y una resolución de 4 cm^{-1} .

2.6.2. DRX

Los materiales se estudiaron utilizando un difractómetro de alta resolución BRUKER D2 PHASER equipado con un detector LYNXEYE con una radiación Cu K α ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) usando un barrido desde 3 a 80° 2 θ , con un paso de 0.01° del laboratorio de POLYFORMS de la universidad de Chile.

2.6.3. TGA

La caracterización térmica se realiza con un equipo SDT Q600 (TA Instruments, EE. UU.) del Laboratorio de Ciencias Térmicas del ITM parque i, con una rampa de 10°C/min hasta 600°C.

2.6.4. SEM – EDS

Las partículas de zeolita y membranas electrohiladas se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido, con un microscopio JEOL JSM-7100 con cañón de electrones auxiliado por campo (Field emisión Gun, FEG) Sputtering Quorum Q300TD, del Laboratorio de Microscopía de la institución universitaria ITM parque i. Para analizar su morfología y composición se obtuvieron imágenes SEM a diferentes aumentos con un tiempo de exposición de 60s y un voltaje aplicado de 10kV. El análisis de composición elemental se realizó para las membranas con mayor

Capítulo 2

concentración de zeolita utilizando EDS. Las imágenes fueron tratadas mediante el software IMAGEJ (programa de procesamiento digital de imagen). Todos los gráficos fueron realizados con OriginPro (software de análisis de datos y gráficos).

2.7. Área superficial BET

El área superficial se determinó con un equipo 3 Flex Micromeritics del laboratorio Catalisis y Energía de la Universidad de Chile, mediante isothermas de adsorción/desorción de N₂ usando el modelo BET con 10 puntos para la regresión lineal, en 0.1189 g de muestra para cada análisis, a una temperatura de -196.148°C y un intervalo de equilibrio de 100s.

2.8. Ensayos de Captura de CO₂

Los ensayos de captura realizados para los materiales consistieron en dos etapas, en la primera etapa se evaluó la quimisorción de las zeolitas puras mediante TPD por su característica de sólido poroso que permite la utilización de altas temperaturas en procesos de desorción. Para así realizar un análisis comparativo con los resultados obtenidos para la zeolita natural y la zeolita sintética (Bernal et al., 1979; Ivie et al., 2013). La segunda etapa fue la evaluación de adsorción mediante TGA que es la técnica más usada para este tipo de análisis en membranas electrohiladas y otros materiales, según se reporta comúnmente en la literatura (Henao et al., 2020a). En estos ensayos de captura de CO₂ se utilizan condiciones de operación basados en estudios recientes en procesos de separación de gases H₂/CO₂ en regiones del país (Castiblanco & Cárdenas, 2020; Darío & Díaz, 2023; Díaz Vásquez, 2023; Giovanni & Serna, 2022; Orozco et al., 2023; Restrepo Arango, 2021) y estudios donde interviene el proceso de gasificación de biomasa a escala laboratorio (Quan et al., 2023; Y. Wang & Li, 2023; Y. Zhu et al., 2023). A continuación, se describe la metodología implementada para cada etapa.

Capítulo 2

2.8.1. TPD

Se pesan 0,1000g de zeolita teniendo en cuenta que con un lecho pequeño se obtiene un sistema con temperatura más uniforme. La cantidad de zeolita se ingresa a un reactor en U de lecho fijo, se cubre con lana de cuarzo al interior del reactor tanto al inicio como al final del lecho, se le coloca una termocupla y la punta de esta debe quedar a la altura del lecho, el sistema se aísla con in ladrillo refractario y lana de cuarzo.

El sistema se limpia con un flujo de gas inerte de Argón a 40mL/min durante 1 hora y 11 minutos calentando a 100°C por 30 min y 30 min de estabilización. Luego se deja enfriar a temperatura ambiente y finalmente se realiza el proceso de saturación o captura de CO₂ mediante el paso del gas por el lecho cuando la lectura se estabiliza a 40ml/min durante una hora, posterior a la saturación con CO₂ a temperatura ambiente, se pasa argón (40 ml/min) por un hora para limpiar y eliminar el CO₂ fisisorbido. Finalmente, para cuantificar se realiza el proceso de desorción a temperatura programada TPD, calentando hasta 500°C a 10°C/min. La señal observada por debajo de 100°C es considerada como fisisorción.

2.8.2. Adsorción/desorción CO₂

Los ensayos de captura de CO₂ se realizan con un equipo SDT Q600 (TA Instruments, EE. UU.) del Laboratorio de Ciencias Térmicas del ITM parque i, Ajustando el análisis descrito en (Henao et al., 2020a), brevemente, se limpian los materiales con flujo de N₂ (100 mL/min) a 110°C durante 1 h. Posteriormente, se enfría hasta 40°C manteniendo el flujo constante. Luego se inyecta CO₂ a 40 mL/min (40 % CO₂/ 60 % N₂) durante 100 min. Finalmente, se regenera la muestra con N₂ (100 ml/min) a 110 °C durante 1h para completar ciclo adsorción-desorción.

Capítulo 2

2.8.3. Permeabilidad H₂/CO₂

Los ensayos de permeabilidad se realizan a escala laboratorio implementando condiciones basadas en la literatura donde se separan los gases H₂/CO₂ resultantes de procesos en los que se gasifica biomasa (Castiblanco & Cárdenas, 2020; Giovanni & Serna, 2022; Restrepo Arango, 2021). La permeabilidad de la mezcla H₂/CO₂ se midió en un reactor de lecho fijo, utilizando Helio (He) como gas de purga. Gracias a la versatilidad de las membranas para uso en separación de gases, se corta en tiras el material electrohilado para rellenar el lecho (Figura 7) y contribuir a la disminución de la caída de presión al paso por el material sólido. La mezcla equimolar ingresa al sistema (10 % CO₂/He y 10 % H₂/ He) a un flujo de 15 ml/min y pasa por 300 mg de muestra sólida. La concentración de los gases permeados se mide utilizando un espectrómetro de masas *GAS ANALYSIS SYSTEM PFEIFFER VACUUM OMNI STAR TM.*, obteniendo un valor de concentración relativa respecto a la corriente de alimentación (C/C₀).

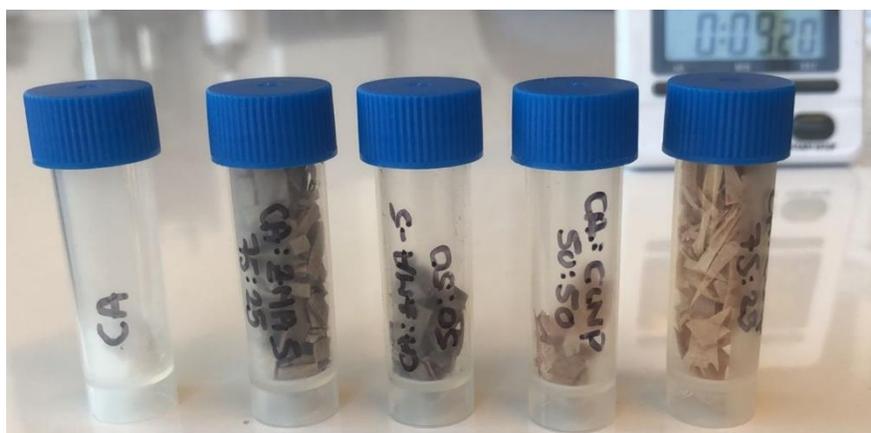


Figura 7. Preparación de muestras para lecho del reactor, ensayos de permeabilidad. Fuente: Elaboración propia.

Capítulo 2

3. Capítulo 3: Resultados y discusión

En este capítulo se encuentran los resultados de las caracterizaciones y evaluación de captura de CO₂ de los materiales. Se desarrolla desde los materiales zeolíticos puros CLN y ZSM-5, continuando con la evaluación del efecto del solvente en la morfología de las fibras electrohiladas lisas con CLN y porosas modificadas con CLN y ZSM-5. Finalizando con los resultados y discusión de las membranas impregnadas con PEI.

3.1. Caracterización zeolitas

3.1.1. FRX

Existen diferentes tipos de CLN que se clasifican según el elemento que predomina es su composición, generalmente puede destacar la presencia de potasio y sodio denominadas como K,Na- Clinoptilolita (Adam et al., 2023; Erdoğan & Ergürhan, 2024) , la presencia de calcio conocida como Ca-Clinoptilolita (Dura et al., 2023b; M. Á. Hernández et al., 2023) o la presencia de magnesio reportada como Mg-Clinoptilolita (Irina Schneider et al., 2023; Numviyimana et al., 2021). El análisis de fluorescencia de rayos X permite observar los compuestos presentes en la zeolita natural, únicamente se realiza este análisis para la CLN teniendo en cuenta que por su naturaleza posee una composición bastante heterogénea de ahí que, es importante determinar su fórmula molecular para efectos de comparación con los resultados y facilitar la discusión con respecto a la aplicación de los materiales compuestos. Este resultado permite observar la predominancia significativa del óxido de silicio SiO₂ seguido del óxido de aluminio Al₂O₃ que ocupan un 67.793 % y 10.815 % respectivamente (Figura 8), esta concentración se encuentra

Capítulo 3

dentro de los rangos reportados SiO_2 entre 64.22 % y 72.81 %, Al_2O_3 entre 8.39 % y 14.25 % (Numviyimana et al., 2021; Suminta, 2005). A pesar de que la composición típica principal es aluminosilicatos, en este análisis se observa una composición bastante amplia con la presencia de elementos propios de las zeolitas naturales como magnesio (Mg), hierro (Fe), calcio (Ca) y potasio (K), siendo representativa la concentración de Fe y Mg lo que da una noción de la riqueza de este mineral en el sitio de extracción de la CLN. Además, K, Ca y Mg son los cationes principales de compensación estructural (De Lima et al., 2021). Así, el resultado FRX permite determinar la formula molecular de la CLN empleada **$\text{Mg Fe}_7 \text{K}_{0.5} \text{Ca}_4 \text{Al}_6 \text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$** .

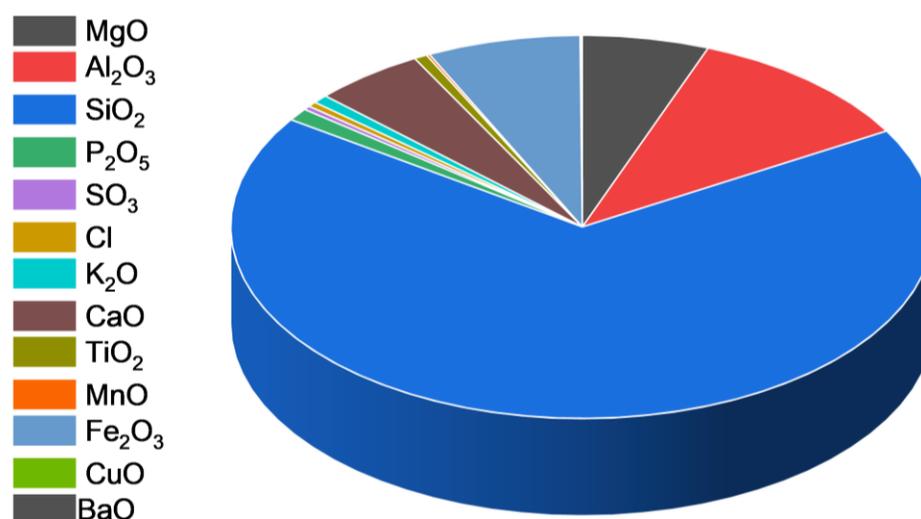


Figura 8. Gráfico resultado FRX composición CLN PURA. Fuente: Elaboración propia.

3.1.2. FTIR

El análisis de grupos funcionales presenta bandas espectrales características de la zeolita natural (Figura 9), entre 3698 cm^{-1} y 1758 cm^{-1} se observan las vibraciones de las bandas de adsorción de agua es decir las correspondientes a los grupos OH (Grzeszczak et al., 2023). En 1000 cm^{-1}

Capítulo 3

se encuentran las vibraciones asimétricas relacionadas con el grupo tetraédrico de aluminio y silicio interno que no tiene una predominancia explícita en la estructura (Y. Liu et al., 2023). En la región entre 450 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} se encuentran las vibraciones de estiramiento de los grupos O-T-O y las vibraciones de flexión de los enlaces T-O donde la T puede ser tanto aluminio como silicio según la predominancia en la composición de cada zeolita y estas corresponden específicamente a la estructura de la zeolita (Irina Schneider et al., 2023). La banda de flexión en 785 cm^{-1} es bastante representativa para comprobar la funcionalización con CLN (Cadard et al., 2020; Nikolov & Rostovsky, 2017; Zendelska et al., 2018).

En el espectro FTIR para la ZSM-5 (Figura 9), se observa una región de estiramiento – OH con una banda amplia entre 3458 cm^{-1} y 1640 cm^{-1} , asignada a los grupos silanol con puente de zeolita (Nguyen et al., 2024). En 1222 cm^{-1} y 1095 cm^{-1} se encuentran las bandas atribuidas a las vibraciones de estiramiento asimétricas externas e internas respectivamente, asociadas a los grupos T-O, es decir, característico de los materiales silíceos (Lashchinskaya et al., 2023). Las bandas características de la estructura típica de la ZSM-5 se encuentran entre 448 y 800 cm^{-1} conocidas como bandas de absorción, más específicamente en 790 cm^{-1} se observa la banda típica de estiramiento simétrico externo de las conexiones tetraédricas siendo la más representativa al momento de observar la funcionalización con este material en sistemas compuestos (Gabrienko et al., 2023). En 550 cm^{-1} se presenta la banda correspondiente a la presencia del doble anillo en la estructura y en 450 cm^{-1} se observan las vibraciones de flexión correspondientes a los grupos T-O (Fu et al., 2024).

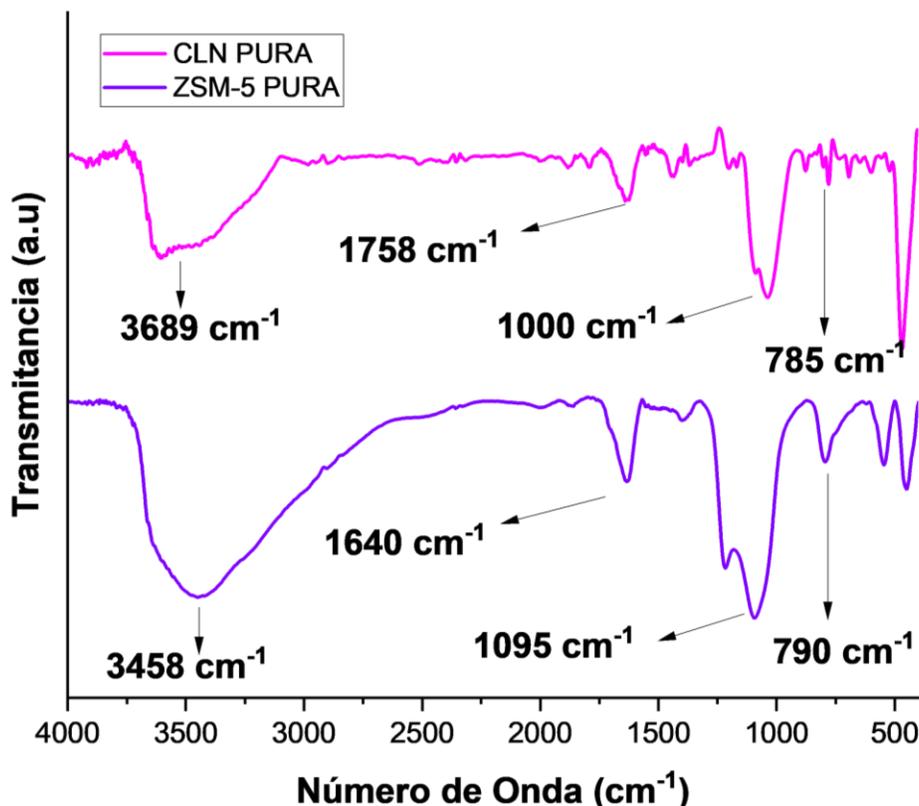


Figura 9. FTIR CLN y ZSM-5 PURAS. Fuente: Elaboración propia.

3.1.3. DRX

Para la CLN se observa un patrón de difracción típico de las zeolitas naturales por su estructura cristalina (Figura 10 A). Se presenta el patrón en el rango de 5 a 50 °2θ y se identifican las fases cristalinas comparando con referencia a los PDF 01-080-0464 y PDF 00-025-1349 (International Centre for Diffraction Data, 2018; International Centre for Diffraction Data (ICDD), 2018; Jiang et al., 2023; Ortegon et al., 2021).. Obsérvese que los picos característicos de la CLN están presentes a 10° 2θ para el plano [2 0 0], en 22°2θ correspondiente a [4 0 0], en 28°2θ el pico de mayor intensidad que permite la identificación del material en diferentes matrices, correspondiente el plano [-4 2 2] y en 29°2θ el pico que se ubica en el plano [-1 3 2] (Grzeszczak et al., 2023; Y. Liu et al., 2023)

Capítulo 3

Para la ZSM-5, en el difractograma se observa entre los 5 y 50 ° 2θ los picos característicos de los planos cristalográficos, esta zeolita presenta una estructura cristalina y sus picos principales se encuentran a los 7° 2θ y 9° 2θ correspondientes a los planos [1 0 1] y [2 0 0] (Shao et al., 2022). También se observan picos de gran intensidad en 23° 2θ correspondiente al plano [5 0 1] y 25 ° 2θ para los planos [3 0 3] y [3 1 3] (Sabarish & Unnikrishnan, 2019, 2020), estos resultados se comparan con la base de datos PDF 44-0003 (International Centre for Diffraction Data, 2018), como se observa en la (Figura 10 B) existe una relación estrecha entre las señales obtenidas para la muestra analizada y las señales del espectro patrón.

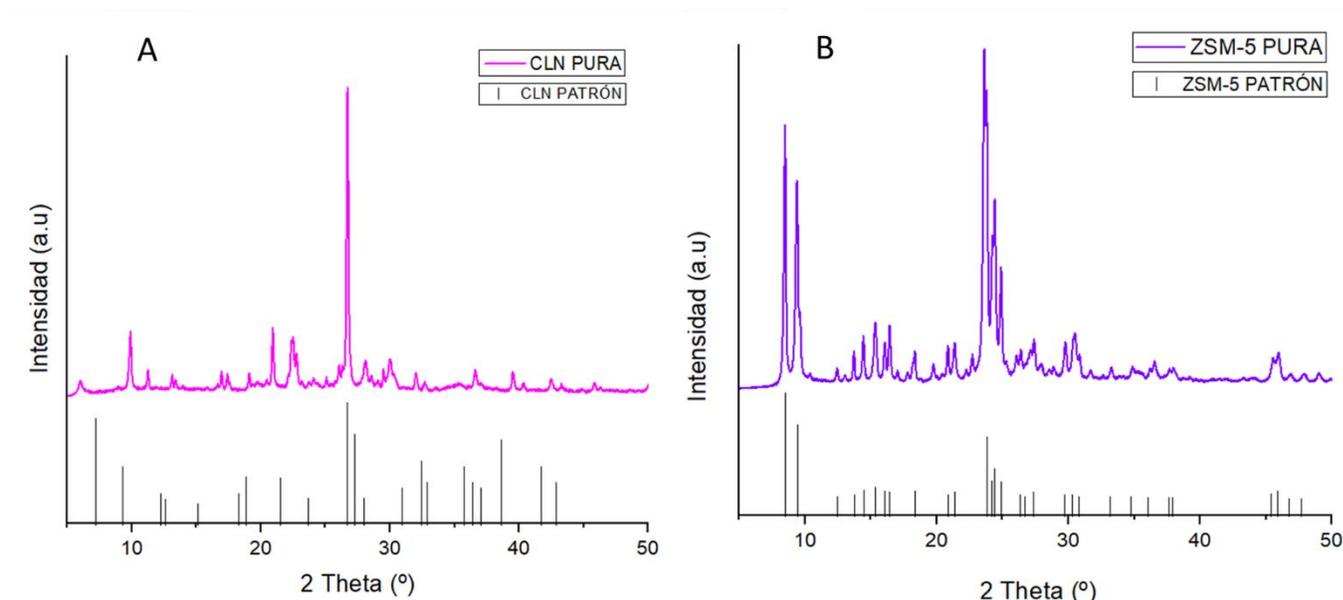


Figura 10. Difractograma CLN y ZSM-5 PURAS. Fuente: Elaboración propia.

3.1.4. TGA

El análisis térmico de la CLN se realiza en el rango de 25 a 600°C ((Figura 11), donde se observa una pérdida de masa poco significativa que se divide en dos fases, una primera fase decreciente donde la muestra de CLN pierde el 5.79 % de la masa y una segunda fase de menor pendiente

Capítulo 3

donde pierde el 1.90 % de masa para un total de 7.69 %, este valor es asociado a la presencia de materia orgánica, contenido de humedad y remanentes (Güngör & Özen, 2021). Esto sugiere que la estructura tetraédrica basada en aluminosilicatos de la CLN le confiere al material excelentes propiedades térmicas como se espera para los materiales cerámicos que por lo general son bastante estables químicamente a temperaturas elevadas entre 700°C y 1000°C inclusive (Mohr-Weidenfeller et al., 2022).

En el análisis térmico para la ZSM-5 PURA (Figura 11) se observa un perfil de resistencia a altas temperaturas debido a que solo ocurre una pérdida de masa total de 7.36 %. En una primera fase la muestra disminuye el 6.56 % de masa a una temperatura inferior a los 200°C lo que indica la presencia de humedad, ya que la ZSM-5 es bastante higroscópica (Eimontas et al., 2021). Luego se observa una fase de estabilidad de masa hasta los 350°C donde inicia nuevamente la degradación o pérdida de masa por posible presencia de remanentes o demás sustancias presente en la composición de la zeolita sintética, como el amonio. En esta fase la muestra pierde 0.75 % restante. Esto indica que la ZSM-5 en su composición de aluminosilicatos a una temperatura de 600°C no experimenta descomposición por ser un material cerámico (Sanhoob et al., 2022).

Capítulo 3

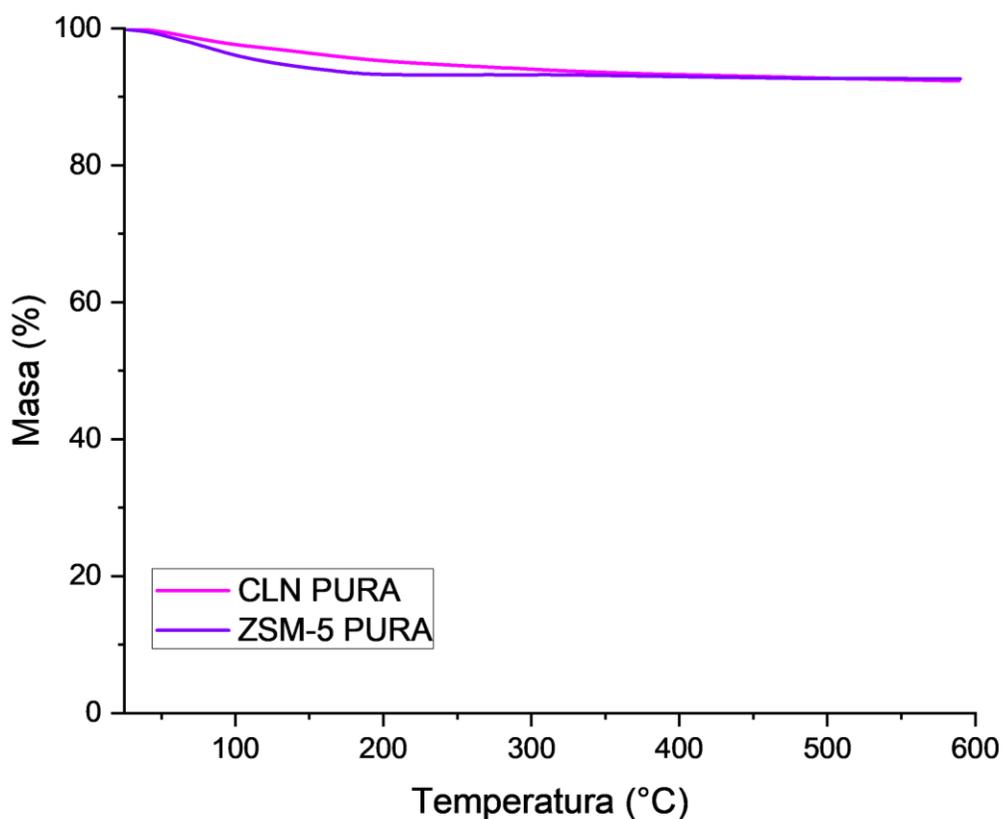


Figura 11. TGA CLN y ZSM-5 PURAS. Fuente: Elaboración propia.

3.1.5. SEM

En las imágenes SEM para la CLN (Figura 12 A) se observa a diferente escala una morfología de escamas irregulares bien definida en grupos de cristales porosos (Grzeszczak et al., 2023). La orientación de las partículas de zeolita es diversa con una disposición de grano en bloque de agregados cristalinos típico en materiales zeolíticos naturales sin modificación (Y. Liu et al., 2023).

En las micrografías de la ZSM-5 PURA (Figura 12 B) se observa una morfología de cristales agregados bien definidos (Qiao et al., 2024), la conformación de agregados es bastante similar a la zeolita natural y a diferente escala se distingue con claridad el patrón de heterogeneidad en las dimensiones y formas de los cristales presentes (F. Jin et al., 2023) como en el caso de la CLN.

Capítulo 3

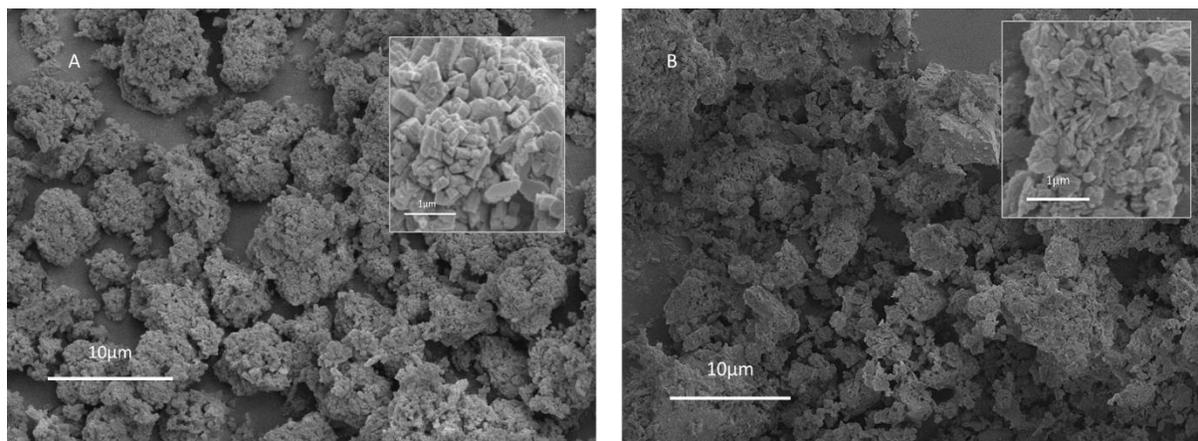


Figura 12. Micrografías SEM CLN y ZSM-5 PURAS. Fuente: Elaboración propia.

3.2. Membranas de fibras lisas CLN

En esta sección se reportan y discuten los resultados de las caracterizaciones realizadas a membranas fabricadas con la mezcla ternaria de solvente. A saber, CA PURA_S, CLN 2 %_S, CLN 5 %_S, CLN 7 %_S.

3.2.1. FTIR

Los espectros de FTIR para las membranas CA PURA y modificadas (Figura 13) presenta bandas asociadas al polímero de CA, en 3480 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de estiramiento del grupo -OH, en 1740 cm^{-1} hay lugar a la banda de estiramiento del grupo C=O presente en el éster. Entre 1360 y 1215 cm^{-1} se observan las vibraciones de flexión de CH y CO respectivamente. En 1030 cm^{-1} se encuentra la banda de CO característica del CA (Elmaghraby et al., 2022b; Rieger et al., 2016). Los espectros FTIR de las membranas modificadas comparten de manera idéntica las bandas espectrales de la membrana CA pura, por lo que, mediante este análisis no se comprueba la presencia de la zeolita en las membranas modificadas debido a la baja concentración de la CLN en la solución primaria de electrohilado. Ya que, durante el proceso de

Capítulo 3

fabricación, la zeolita va perdiendo dispersión homogénea en la solución, de modo que se introduce en las fibras de manera aleatoria en el paso por el capilar (Long et al., 2018).

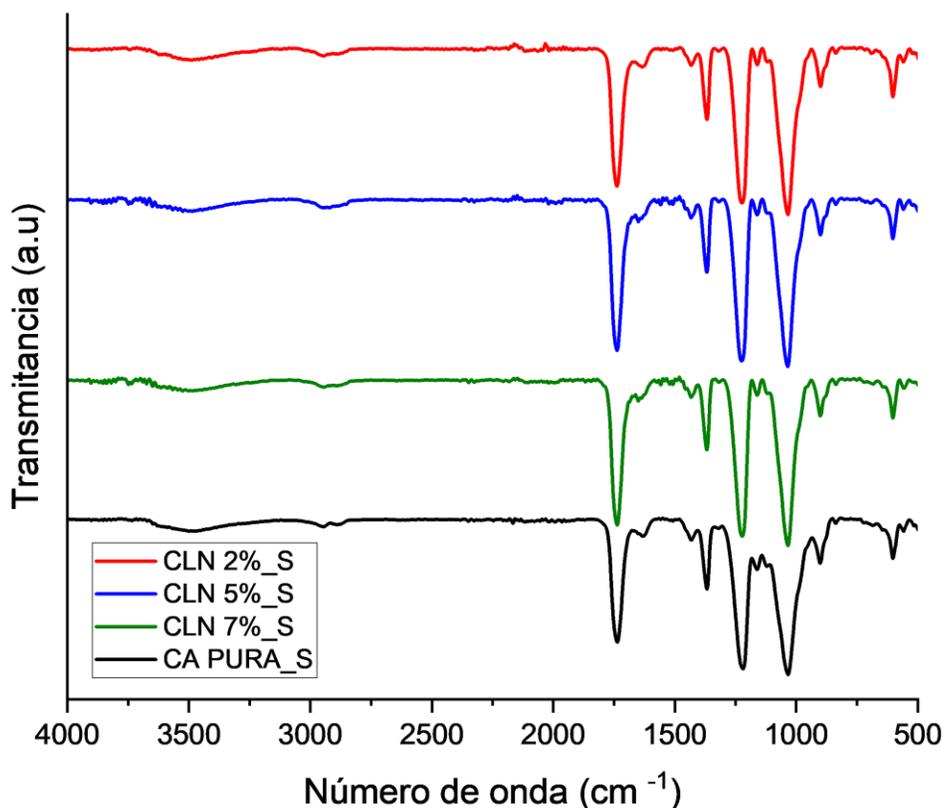


Figura 13. Espectro FTIR membranas de fibras lisas CLN: **Gris:** CA PURA_S, **roja:** CLN 2 %_S, **azul:** CLN 5 %_S, **verde:** CLN 7 %_s. Fuente: Elaboración propia.

3.2.2. TGA

En el análisis TGA para evaluar la estabilidad térmica de las membranas electrohiladas, se observa (Figura 14) una pendiente de degradación bastante pronunciada iniciando con un primer fragmento entre 300°C y 350°C relacionado a la pérdida de humedad, mientras que a partir de 350°C hasta 600°C se dan pérdidas de masa de entre el 80 y 90 % para todas las muestras que

Capítulo 3

corresponde a la descomposición del polímero. De tal manera, no se evidencia la fase de la CLN presente, ya que no queda un remanente significativo en el porcentaje de degradación (Islam & Mohr, 2023), esto se puede asociar a la baja concentración del material cerámico durante el proceso de electrohilado de las membranas modificadas (Castillo-Ortega et al., 2022)

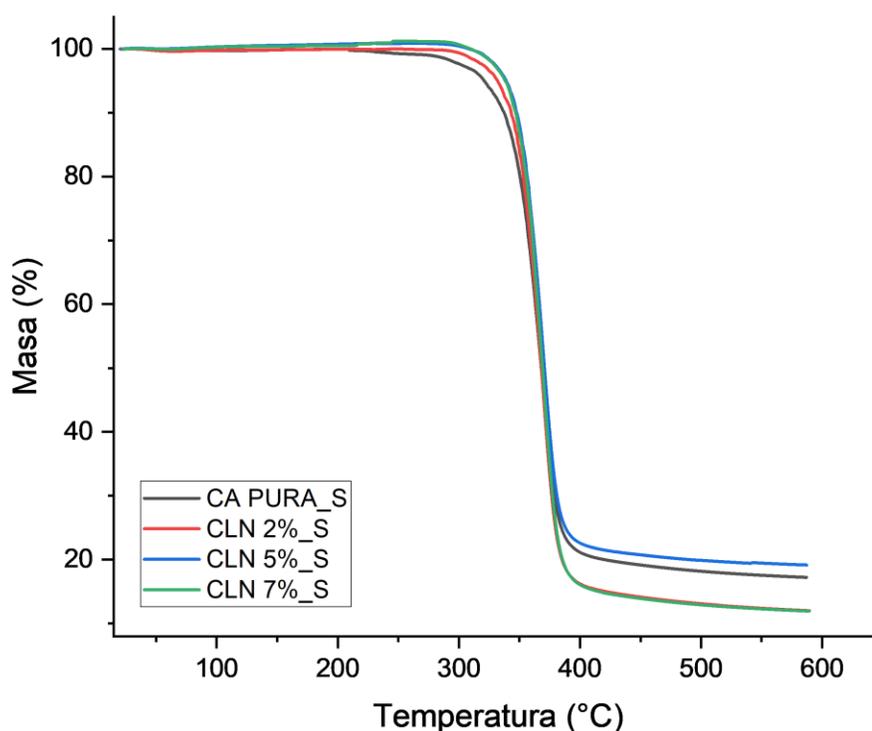


Figura 14. Termograma membranas de fibras lisas CLN: Gris: CA PURA_S, roja: CLN 2 %_S, azul: CLN 5 %_S, verde: CLN 7 %_s. Fuente: Elaboración propia.

3.2.3. SEM

Todas las membranas fabricadas por electrohilado presentan una estructura de fibras de diferentes tamaños, ya que durante el proceso de electrohilado se varían los parámetros de

Capítulo 3

operación según la composición y concentración de la solución. Por ejemplo, el voltaje aplicado es ajustado conforme a la carga de zeolita para contribuir al electrohilado de la solución evitando taponamiento del capilar. En la Figura 15 se muestran micrografías de las membranas de CA modificadas con CLN al 2 %, 5 % y 7 %, se observa una morfología cilíndrica de nanofibras lisas orientadas aleatoriamente (Yağmur Mol et al., 2023), no hay presencia de perlas o aglomerados en las nanofibras. EL diámetro medio de fibra es comparable con la literatura reportada ya que está entre 550 y 709 nm (Yoon et al., 2024), más específicamente: 650 nm para las fibras de CA PURA **(a)**, 552 nm para CLN 2 %_S **(b)**, las fibras de CLN 5 %_S tienen un diámetro medio de 558 nm **(c)**. Finalmente, las fibras de CLN 7 %_S presentan un diámetro medio de 709 nm **(d)** con una media de 80 mediciones por micrografía usando el software ImageJ. Es claro que no hay presencia significativa de la CLN que se agregó durante la modificación de las fibras electrohiladas. No obstante, se observa leve deformación en algunas fibras de manera heterogénea y un incremento en el diámetro de la fibra por la modificación con zeolita a diferentes concentraciones, que se refleja directamente en el cambio de parámetros de operación, que a su vez determinan las características finales del material compuesto (Elbhnsawi et al., 2023).

Capítulo 3

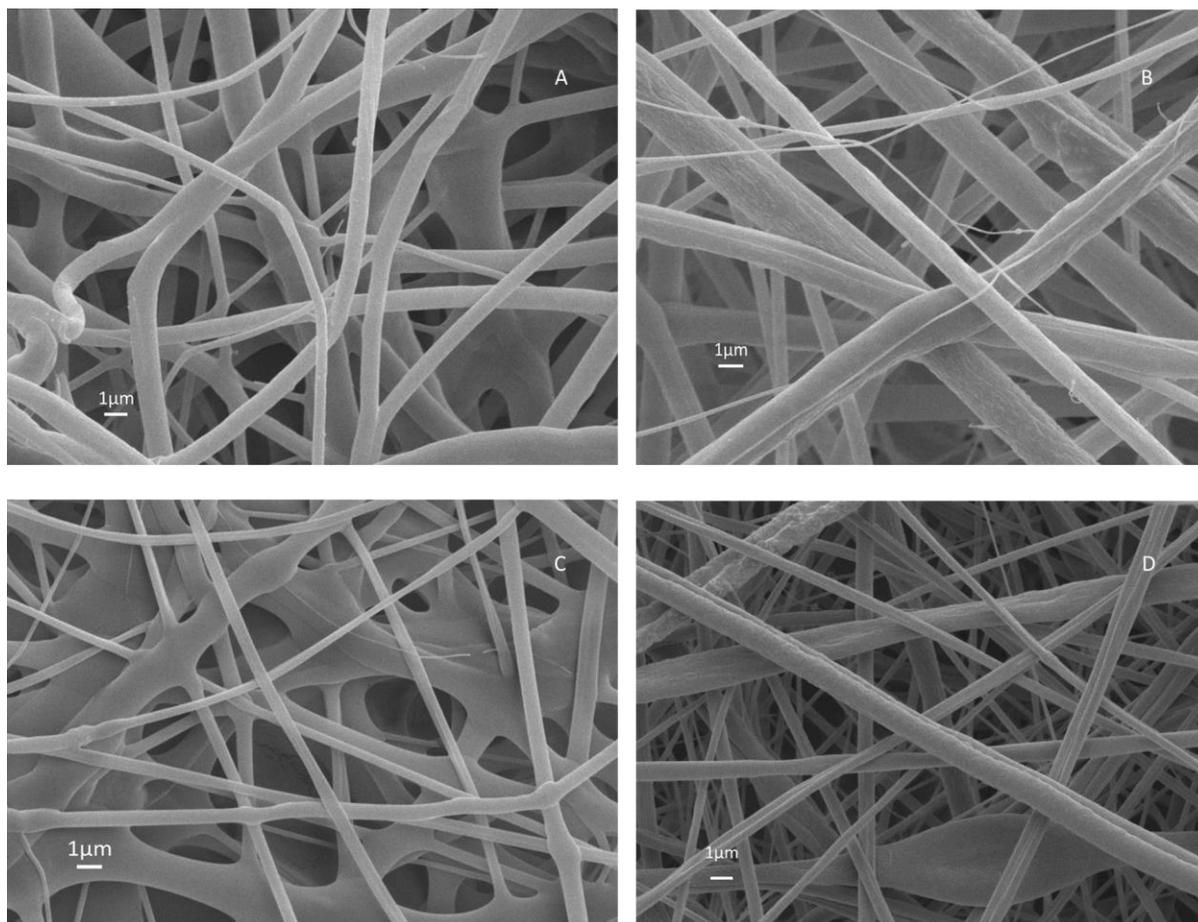


Figura 15. Imágenes SEM membranas de fibras lisas CLN. **A:** CA PURA_S, **B:** CLN 2 %_S, **C:** CLN 5 %_S, **D:** CLN 7 %_s. Fuente: Elaboración propia.

Según los resultados obtenidos en esta sección se observa que las nanofibras lisas no favorecen la exposición de la zeolita y la baja concentración dificulta estudiar la incorporación de esta en el material electrohilado. De modo que, se rediseña la metodología a partir de la literatura donde se sugiere el uso de fibras porosas para favorecer la exposición de zeolita y promover su aplicación en estudios de purificación de gases. Por esta razón, no se fabrican membranas electrohildas de fibras lisas modificadas con ZSM-5.

3.3. Membranas de fibras porosas CLN

3.3.1. FTIR

Para la muestra de CA PURA_P se observa (Figura 16) una banda amplia del grupo hidroxilo alrededor de 3500 cm^{-1} . En 1730 cm^{-1} se observa el estiramiento del grupo carbonilo, posteriormente se observa el grupo metilo en aproximadamente 1360 cm^{-1} , luego entre 1230 cm^{-1} existe la presencia del enlace C-O, alrededor de 1030 cm^{-1} se observa el pico característico de la celulosa (Elbhnsawi et al., 2023). Las bandas características son las típicas reportadas en la literatura (Sharaf et al., 2022; Yağmur Mol et al., 2023; Yoon et al., 2024).

Los espectros de las muestras modificadas con CLN comparten las bandas mencionadas para el CA, sin embargo, como se discute en el análisis del espectro de la CLN pura, se observa la presencia de la banda en 785 cm^{-1} típico de la presencia de los tetraedros de aluminosilicatos (Shirchinnamjil et al., 2023), lo que sugiere una modificación exitosa de las fibras con la incorporación de la zeolita.

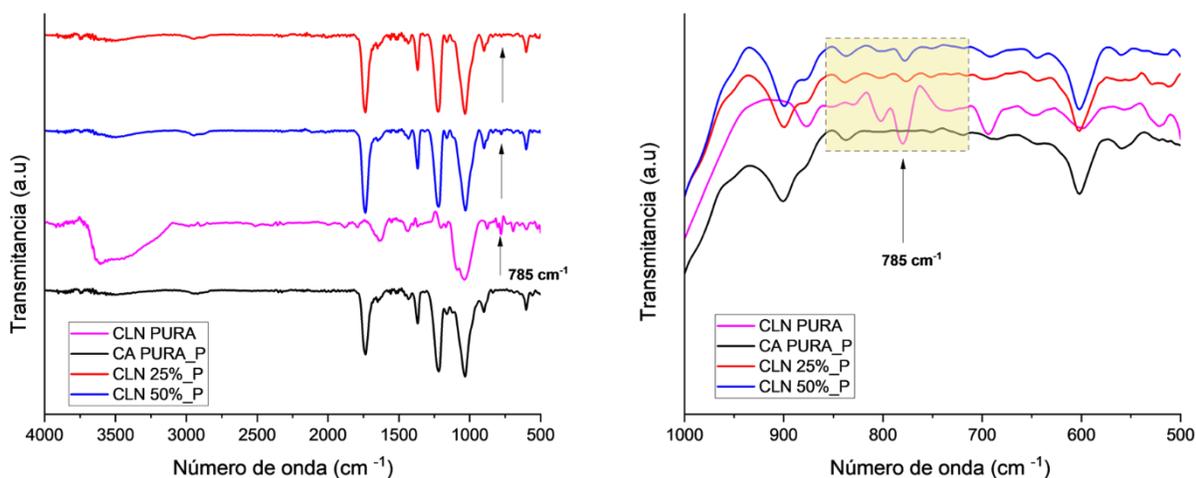


Figura 16. Espectro FTIR membranas de fibras porosas CLN: **Gris:** CA PURA_P, **roja:** CLN 25 %_P, **azul:** CLN 50 %_P. Fuente: Elaboración propia.

3.3.2. DRX

Los difractogramas de las muestras de membranas de CA pura y modificadas con CLN al 25 y 50 % permiten observar (Figura 17) la funcionalización exitosa de las fibras con la presencia de los cristales de CLN. Ya que, el CA es un material polimérico que se caracteriza por ser amorfo y no presenta picos en los planos cristalográficos. Esto permite comprobar con claridad la presencia de picos relacionados con la CLN como se mencionó en la sección 3.1.3 para el patrón de difracción de la CLN pura. En las muestras de membrana modificadas el pico principal no se desplaza de los $28^\circ 2\theta$ correspondiente al plano $[-4\ 2\ 2]$ (Pavelić et al., 2018b; Zendelska et al., 2018).

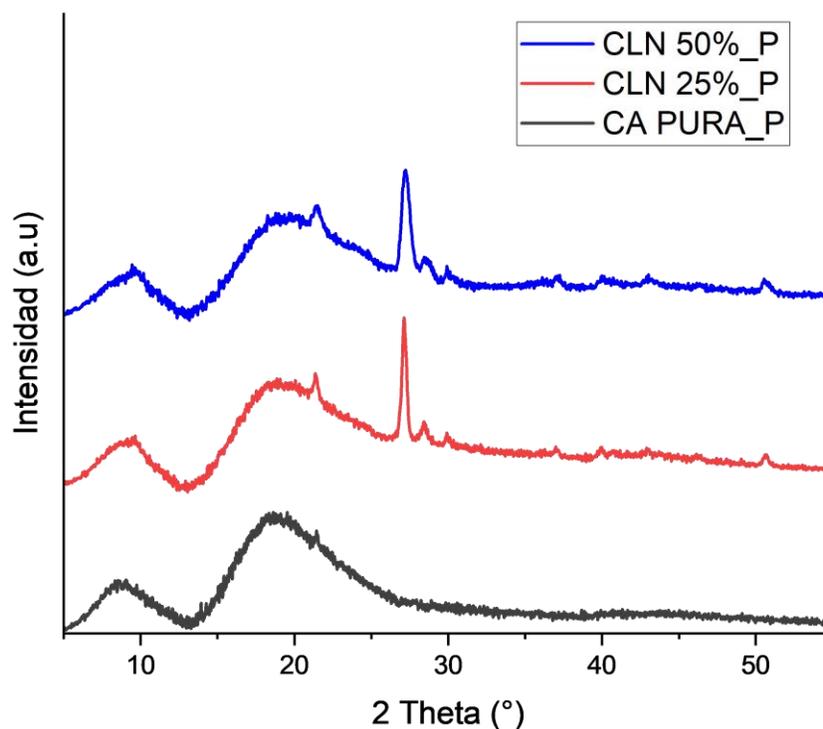


Figura 17. Patrones DRX membranas de fibras porosas CLN: **Gris:** CA PURA_P, **roja:** CLN 25 %_P, **azul:** CLN 50 %_P. Fuente: Elaboración propia.

3.3.3. TGA

El análisis térmico de las muestras modificadas con alta concentración de CLN permite observar la incorporación exitosa de la zeolita en las membranas CA 25 %_P y CA 50 %_P con respecto a CA PURA_P (Figura 18). Alrededor de los 300°C inicia la degradación térmica como se menciona en la sección 3.2.2. No obstante, en este caso se evidencia un cambio significativo en cuanto a la pérdida de masa desde los 300°C hasta los 600°C, las membranas de CA PURA_P experimentan un 88.84 % de degradación, las membranas de CLN 25 %_P y CLN 50 %_P se degradan en un 71.67 % y 61.61 % de masa respectivamente, estos resultados se han reportados para el acetato de celulosa que se caracteriza por dos etapas de descomposición térmica, inicialmente entre 300 a 400°C y finalmente entre 400 a 600 °C donde ocurre la despolimerización completa (De Carvalho Eufrásio Pinto et al., 2019; Kamal et al., 2014). Así, el porcentaje de degradación se asocia a la concentración de CA presente en las membranas y la proporción de masa restante en las muestras es proporcional a la composición de zeolita presente (Pereira et al., 2020; Tsekova & Stoilova, 2022). Estos resultados indican la incorporación de la zeolita a lo largo de la fibra y con ello un cambio en los porcentajes de degradación.

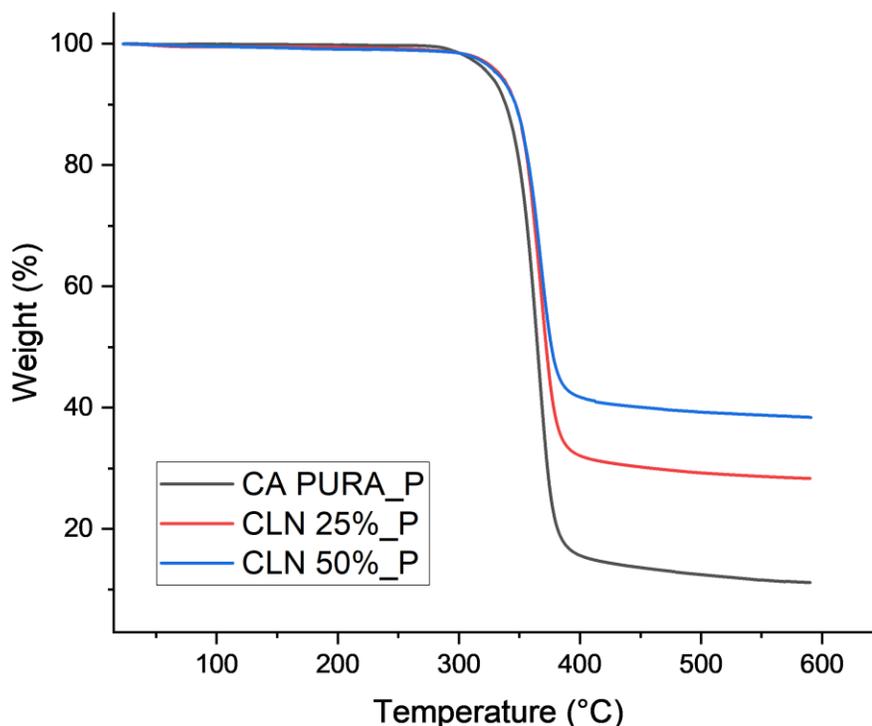


Figura 18. Termográmico de membranas de fibras porosas CLN: **Gris:** CA PURA_P, **rojo:** CLN 25 %_P, **azul:** CLN 50 %_P. Fuente: Elaboración propia.

3.3.4. Microscopía óptica

Mediante microscopía óptica se verifica a diferente escala la formación de fibras durante el proceso de electrohilado (Figura 19). Las imágenes ópticas muestran la red de interconexión de fibras porosas heterogéneas donde es evidente la introducción de las partículas de CLN en el interior y a lo largo de las fibras de CA (Naragund & Panda, 2020). Esto ocurre gracias a la implementación de electrohilado de un solo paso donde se dispersa la zeolita en la solución antes de cargar en el equipo de electrohilado para la formación de fibras (Kramar et al., 2023). Este análisis proporciona una noción preliminar del éxito de la incorporación del material cerámico en la matriz compuesta resultante.

Capítulo 3

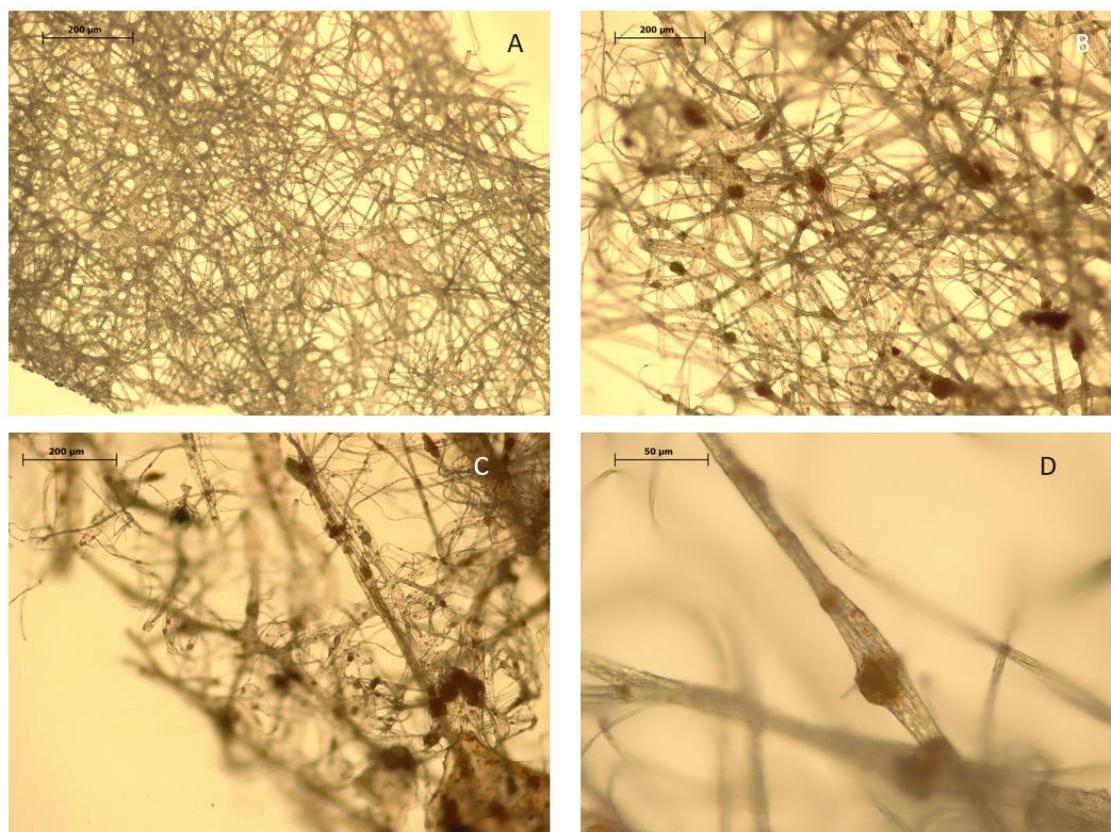


Figura 19. Imágenes microscopía óptica membranas de fibras porosas CLN: **A:** CA PURA_P escala 200 μm , **B:** CLN 25 %_P escala 200 μm , **C:** CLN 50 %_P escala 200 μm . **D:** CLN 50 %_P escala 50 μm . Fuente: Elaboración propia.

3.3.5. SEM-EDS

Las micrografías de las membranas modificadas con CLN al 25 y 50 % permiten observar fibras porosas con un tamaño de poro aproximado de 44.5 nm y un tamaño medio de fibra entre 2.55 a 3.38 μm (Figura 20), pero son bastante heterogéneas, orientadas aleatoriamente como se informó en (Yağmur Mol et al., 2023). Al electrohilar CA existe un gran problema de obstrucción, por lo que, se usan diferentes mezclas de solventes con el fin de mejorar la capacidad de electrohilado. Estas mezclas de cosolventes influyen en la morfología y el diámetro de la fibra, generalmente cuando se utilizan mezclas de solventes con diferente grado de solubilidad al polímero y distintos puntos de ebullición, durante el proceso de electrohilado, la evaporación alterna de los solventes

Capítulo 3

origina la formación de poros en la nanoestructura depositada (Harry Le B Gray & Cyril J Staud, 1927). En este caso se utiliza Acetona: Cloroformo que son termodinámicamente compatibles y para el polímero CA particularmente, la acetona hace las veces de solvente y el cloroformo aporta menor grado de solubilidad contribuyendo a la porosidad (Kramar et al., 2023), ya que, los espacios que ocupa el cloroformo en la fibra quedan vacíos al momento de su evaporación. Se reporta gran dificultad de electrohilado del polímero por precipitación espontánea lo que genera bloqueo de la aguja y, la velocidad de evaporación de la acetona produce fibras con una morfología de cinta. Sin embargo, el CA participa como un excelente soporte polimérico para la incorporación de partículas en electrohilado de un solo paso (Oldal et al., 2023).

En el análisis EDS (Figura 20 D), se observa la presencia de los elementos de interés para identificar la modificación adecuada con la carga de zeolitas, es decir, la presencia de aluminosilicatos donde predomina la concentración de silicio en la composición, además el espectro EDS presenta como elementos constituyentes el Ca, Fe, Mg y O (X. Jin et al., 2023; Schiavo et al., 2023). Este análisis concuerda con los resultados FRX donde se observa que la CLN al ser una zeolita de origen natural su composición es variable por la presencia de elementos adicionales a los aluminosilicatos.

Capítulo 3

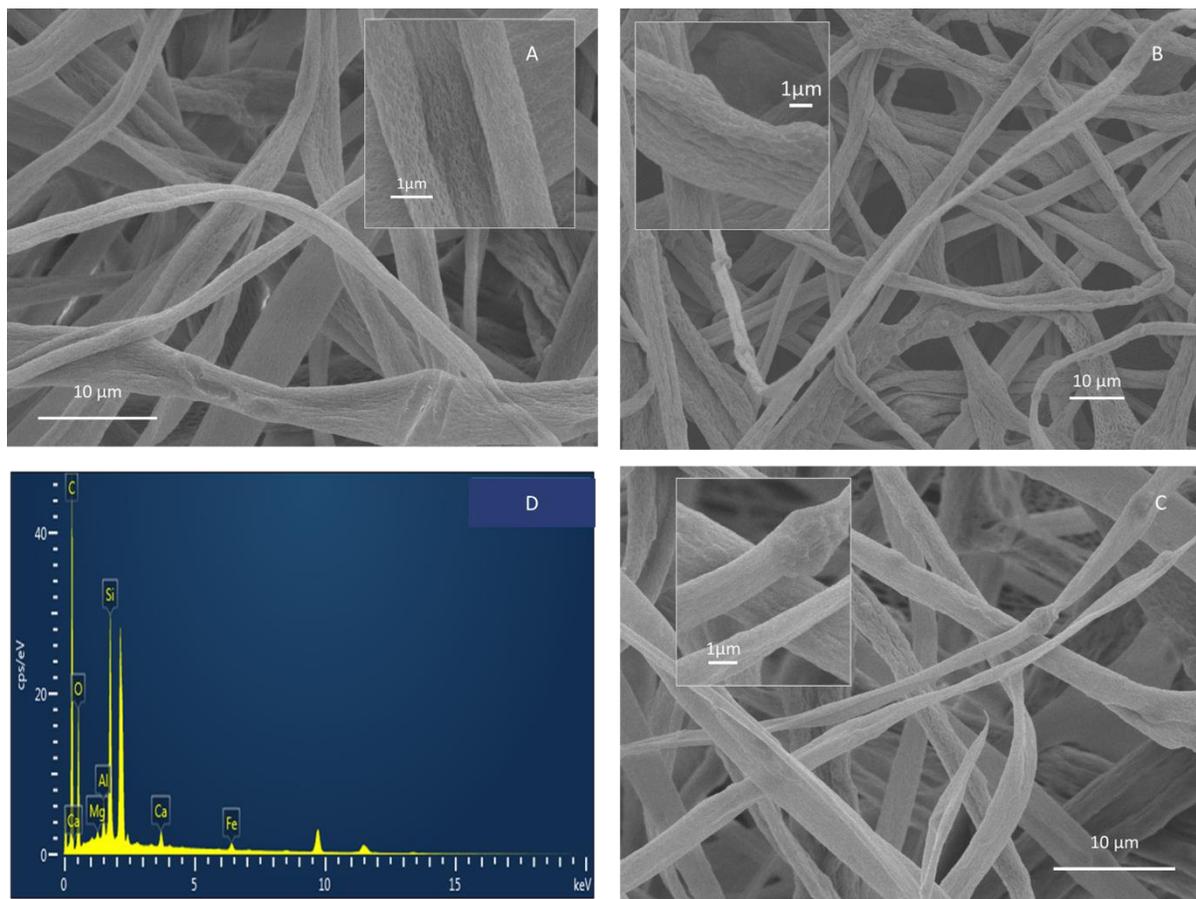


Figura 20. Imágenes SEM membranas de fibras porosas CLN. **A:** CA PURA_P, **B:** CLN 25 %_P, **C:** CLN 50 %_P. **D:** Espectro EDS análisis composición elemental membrana CLN 50 %_P. Fuente: Elaboración propia.

3.4. Membranas de fibras porosas ZSM-5

3.4.1. FTIR

Los espectros FTIR de las membranas modificadas al compararse con la membrana de CA PURA_P y las bandas típicas de la zeolita pura, se observa la presencia de la banda en 790 cm^{-1} asociadas a las vibraciones de estiramiento grupos T-O en las membranas de matriz compuesta (Figura 21), esta banda característica de los tamices moleculares de la ZSM-5 (Feng et al., 2024;

Capítulo 3

Fu et al., 2024; Maziz et al., 2023; Sodha et al., 2024) representa la incorporación de nuevos grupos funcionales en las fibras de CA.

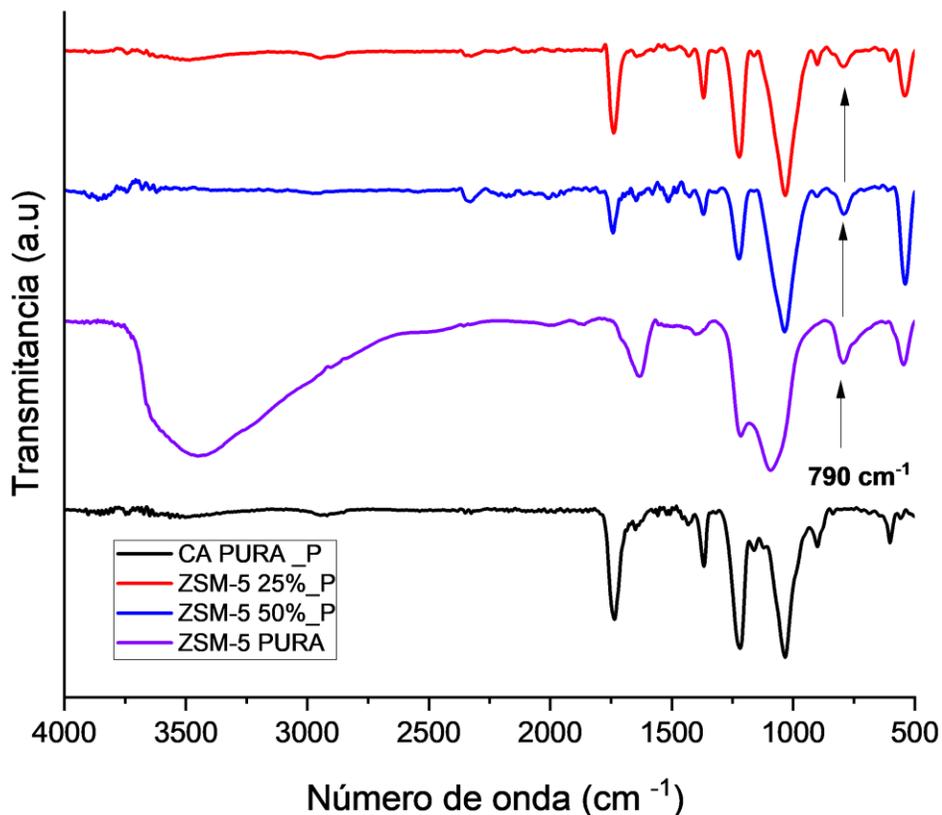


Figura 21. Espectro FTIR membranas de fibras porosas ZSM-5: **Gris:** CA PURA_P, **roja:** ZSM-5 25 %_P, **azul:** ZSM-5 50 %_P. Fuente: Elaboración propia.

3.4.2. DRX

Los difractogramas para las membranas de matriz compuesta con ZSM-5 presentan mayor cristalinidad con respecto a las membranas modificadas con CLN (Figura 22). Se observa mayor modificación de la estructura de las fibras de CA porque con respecto al patrón de difracción de la membrana CA PURA_P existe presencia de picos cristalinos de la zeolita con gran intensidad,

Capítulo 3

entre 7-9 y entre 23-25 ° 2 θ , para los planos [1 0 1], [2 0 0], [5 0 1] y [3 0 3] (Gabrienko et al., 2023; L. L. Nguyen et al., 2024) como se menciona para la ZSM-5 PURA en la sección (3.1.3). No obstante, el pico relacionado al plano [3 1 3] no es tan notorio en el material compuesto por la presencia de la matriz polimérica que diluye la señal (Yağmur Mol et al., 2023).

Se observa una particularidad con la muestra de CA pura, aunque su estructura es amorfa, presenta entre los 15 y 25 ° 2 θ una banda ancha que se atenúa entre 25 y 30° 2 θ regresando a la línea base (Yağmur Mol et al., 2023) y este comportamiento no está presente en las muestras de membrana con zeolita. La intensidad de los picos es menor en el material compuesto, es decir, las señales en las membranas se diluyen mínimamente gracias a la separación de las cadenas poliméricas, y esta respuesta permite dilucidar la buena dispersión y homogenización de la zeolita a lo largo de las fibras en la membrana (Ghorbani et al., 2024).

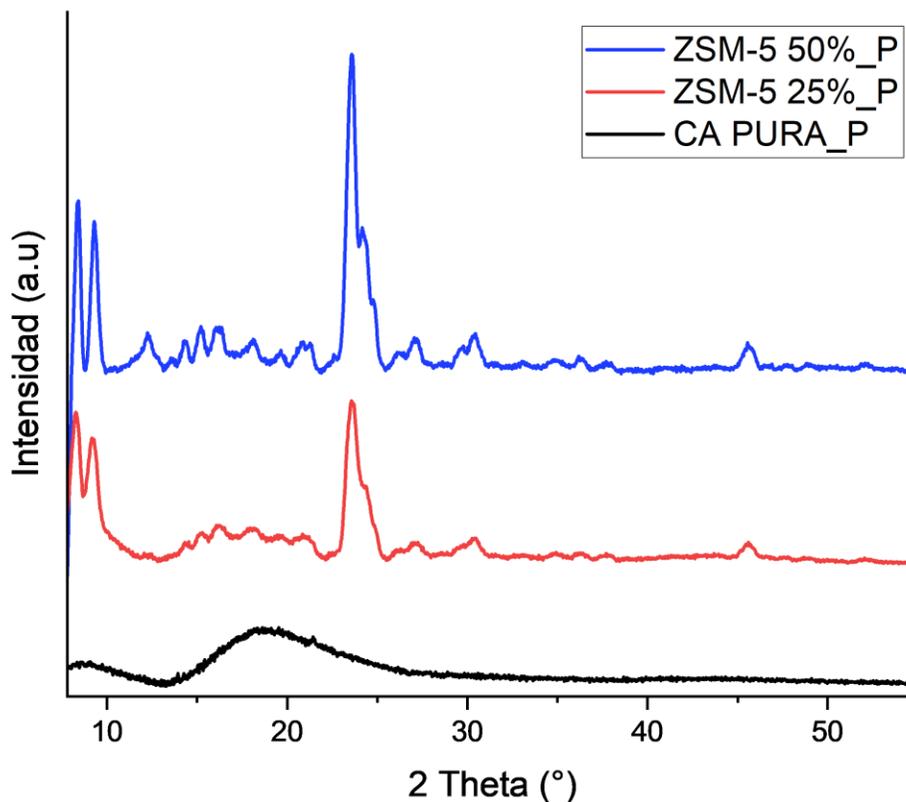


Figura 22. Patrones DRX membranas de fibras porosas ZSM-5: **Gris:** CA PURA_P, **roja:** ZSM-5 25 %_P, **azul:** ZSM-5 50 %_P. Fuente: Elaboración propia.

3.4.3. TGA

Los termogramas de las membranas compuestas con ZSM-5 muestran una disminución en el valor de la pérdida de masa total al finalizar la caracterización térmica (Figura 23). La diferencia es bastante significativa con respecto a la membrana de CA PURA_P y a las membranas modificadas con CLN. En este caso, las membranas compuestas con ZSM-5 al 25 y 50 % presentan una pérdida de masa total del 56.2 y 47.78 % respectivamente. Según los resultados del perfil térmico, la ZSM-5 se incorpora con éxito en las membranas compuestas (Soltani et al.,

Capítulo 3

2023; Yousef et al., 2023), ya que el porcentaje de degradación térmica está directamente relacionado al contenido de CA en las matrices compuestas (Karimi et al., 2019). A su vez, la pureza de la ZSM-5 favorece la estabilidad en la proporción de degradación del material compuesto con respecto a la CLN.

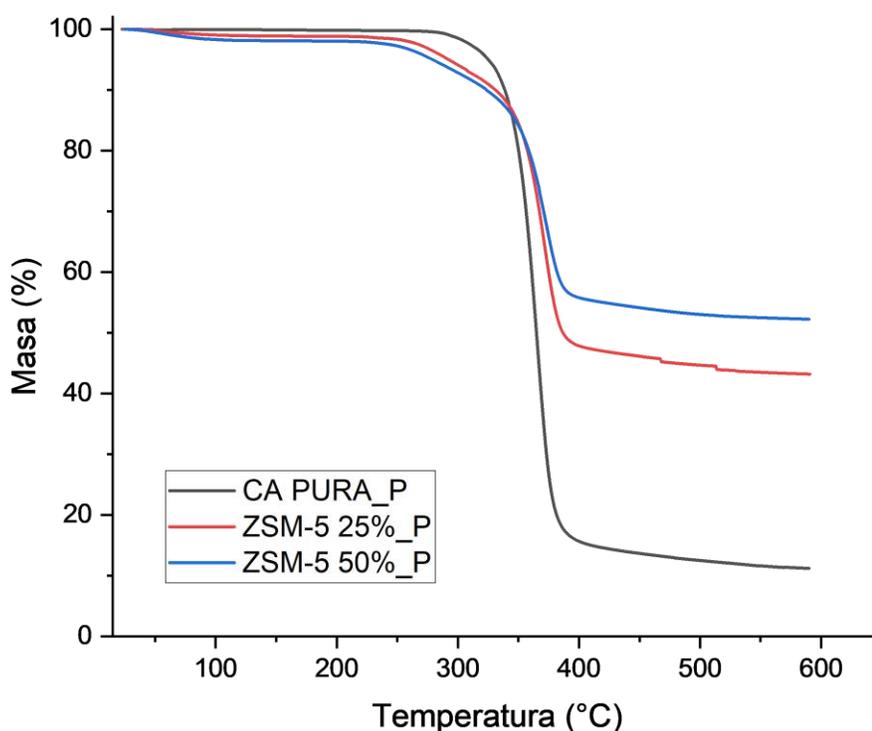


Figura 23. Termogramas membranas de fibras porosas ZSM-5: **Gris:** CA PURA_P, **rojo:** ZSM-5 25 %_P, **azul:** ZSM-5 50 %_P. Fuente: Elaboración propia.

3.4.4. Microscopía óptica

En las imágenes ópticas se obtiene una caracterización preliminar que permite la toma de decisiones durante el proceso de electrohilado para que ocurra la formación exitosa de fibras. En este caso, las imágenes ópticas no solo revelan la formación de fibras, también confirman con

Capítulo 3

certeza la presencia de las partículas de zeolita en el interior de la fibra (Figura 24). Asimismo, se observa una dispersión más uniforme de la ZSM-5 a lo largo de la fibra en comparación con las imágenes ópticas de las membranas CLN 25 %_P y CLN 50 %_P.

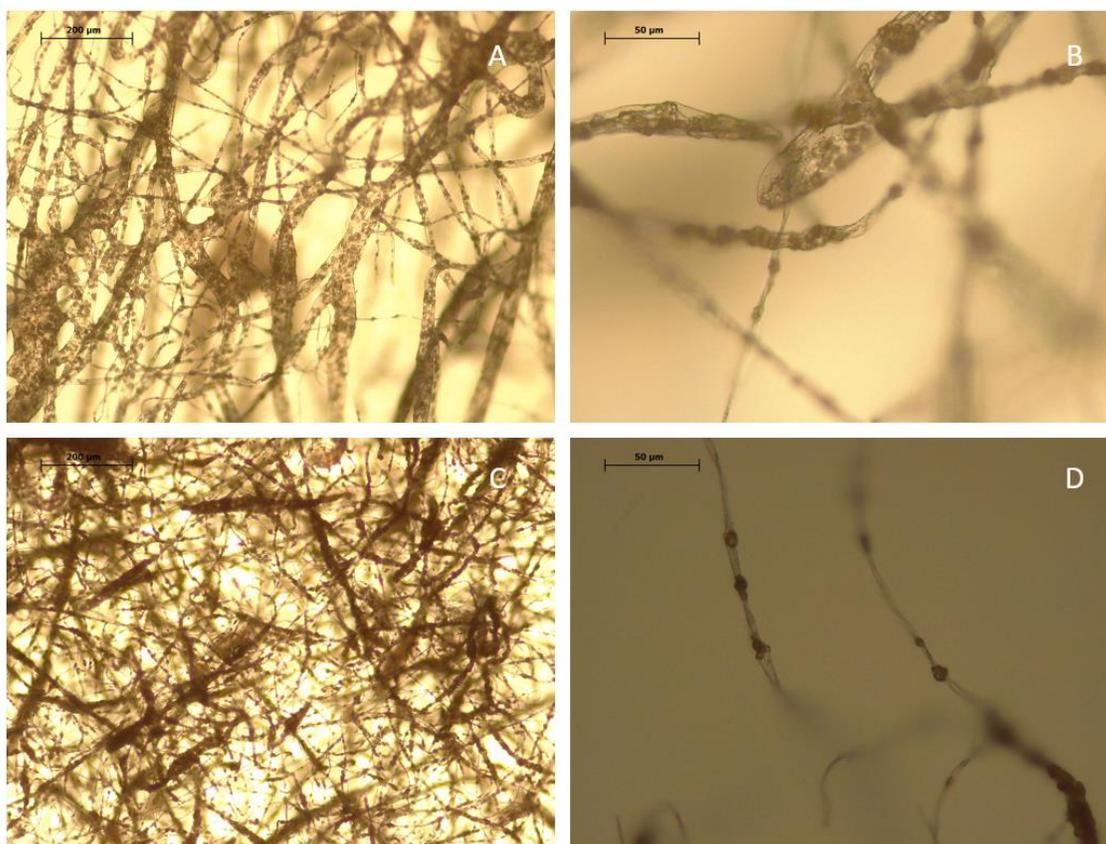


Figura 24. Imágenes microscopía óptica membranas de fibras porosas ZSM-5: **A:** ZSM-5 25 %_P escala 200 μm, **B:** ZSM-5 25 %_P escala 50 μm, **C:** ZSM-5 50 %_P escala 200 μm. **D:** ZSM-5 50 %_P escala 50 μm. Fuente: Elaboración propia.

3.4.5. SEM-EDS

Para las membranas de matriz compuesta se observa claramente la presencia de la ZSM-5 por los aglomerados de cristales dispersos a lo largo de las fibras con un tamaño medio de aproximadamente 5.095 μm (Figura 25). Se evidencia en las micrografías una relación

Capítulo 3

directamente proporcional entre la carga de zeolita y la presencia de aglomerados en la fibra (Ghorbani et al., 2024). Para la membrana ZSM-5 25 %_P se obtienen fibras de 4.078 μm de diámetro y la membrana ZSM-5 50 %_P tiene un diámetro medio de fibra de 5.29 μm . El análisis de composición elemental se realiza para la membrana ZSM-5 50 %_P, estos resultados permiten identificar los elementos principales presentes en las fibras de matriz compuesta y a su vez comprobar la presencia de aluminosilicatos por la modificación con zeolita. Se realiza un análisis puntual para comparar entre las zonas donde se evidencia la presencia de los aglomerados de zeolita en las fibras y en las que no se observan con claridad mediante en las micrografías. El análisis EDS (Figura 25 C) se observa menor concentración de Al/Si en los puntos donde no hay presencia de aglomerado. Sin embargo, es notorio que la ZSM-5 está presente de manera heterogénea a lo largo las fibras del material compuesto electrohilado. La concentración de Al puntual es en promedio 0.74 % WT y la participación del Si es 7.46 % WT. Los picos de Al y Si se encuentran en aproximadamente 1.5 y 1.7 keV respectivamente como se reporta en (Barzallo et al., 2023). Las micrografías permiten comprobar la dispersión de la zeolita por todo el material electrohilado y este comportamiento favorece la modificación de la superficie como se discutió en la sección 3.4.2.

Capítulo 3

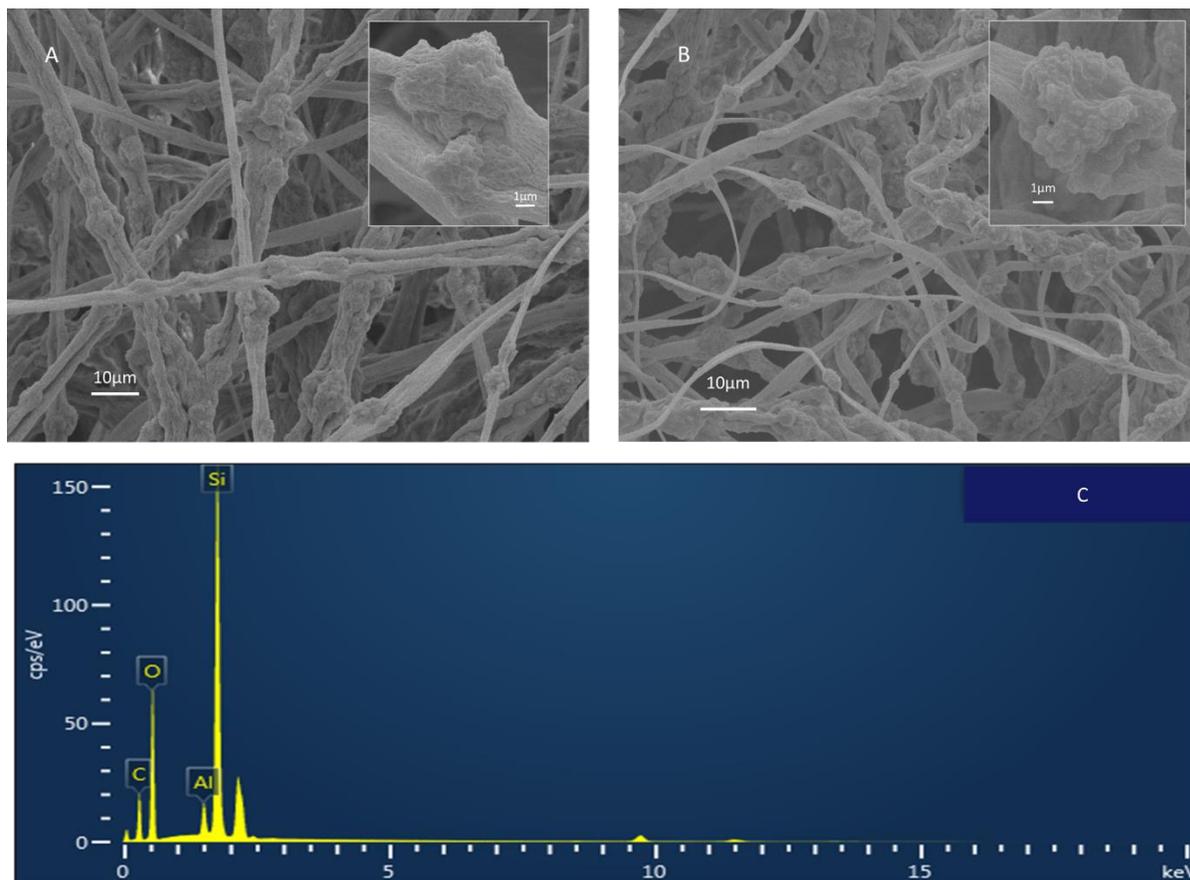


Figura 25. Imágenes SEM membranas de fibras porosas ZSM-5. **A:** ZSM-5 25 %_P, **B:** ZSM-5 50 %_P. **C:** Espectro EDS análisis composición elemental membrana ZSM-5 50 %_P. Fuente: Elaboración propia.

3.5. Área superficial BET

La CLN utilizada en este estudio posee un tamaño de poro de 4.0 Å y un área superficial BET de 16.15 m²/g (Tabla 2), con un tamaño de partícula aproximado de 100-200 nm, se ha reportado en otros estudios valores de área superficial BET en el rango de 8.469 m²/g y 28.471 m²/g (Y. Liu et al., 2023; Soltani et al., 2023; Yousef et al., 2023), lo que indica que el área superficial de la CLN empleada en este estudio es comparable con los valores reportados.

La zeolita ZSM-5 utilizada en este estudio presenta tamaños de partícula variables D₅₀ y D₉₀ 5 y 9 μm respectivamente, con un área superficial BET de 210.13 m²/g (Tabla 2) y una relación molar

Capítulo 3

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 23:1 sin presencia de fases secundarias, con un grado de cristalinidad del 87% reportado en el certificado de análisis de proveedor. Para la ZSM-5 se han reportado valores de área superficial BET entre 200 m^2/g y 380 m^2/g (Demikhova et al., 2023; Han et al., 2023; D. K. Nguyen et al., 2023; Oh et al., 2023). Los resultados informan que la zeolita sintética posee mayor área superficial que la zeolita natural y sus valores de área superficial son similares a los datos informados.

Los resultados para las zeolitas puras dilucidan el área superficial esperado en las membranas compuestas, para la CLN 50%_P se obtiene un área superficial de 10.66 m^2/g mientras que la ZSM-5 50%_P posee un área superficial de 96.29 m^2/g , es claro que estos resultados de área se asocian a la presencia de la zeolita en las membranas, puesto que, la membrana de CA pura no tiene un área superficial significativa.

Tabla 2. Resultados área superficial BET

Material	Área superficial BET (m^2/g)
CA PURA_P	0.4993
CLN 50%_P	10.6580
CLN PURA	16.1452
ZSM-5 50%_P	96.2900
ZSM-5 PURA	210.1264

3.6. Membranas de fibras porosas PEI

3.6.1. FTIR

El espectro PEI PURA muestra una banda amplia en 3280 cm^{-1} indicando la presencia de las vibraciones de estiramiento N-H, en 2808 cm^{-1} exhibe las vibraciones de estiramiento alifático C-

Capítulo 3

H. Entre 1700 y 1450 cm^{-1} se encuentran las bandas principales del PEI asociadas a las vibraciones del grupo N-H primario y secundario respectivamente (Zaaeri et al., 2018). Además, el análisis de grupos funcionales presenta espectros similares para ambas membranas ZSM-5 50%_P / PEI 10% y ZSM-5 50%_P / PEI 30% (Figura 26). Los espectros exhiben bandas que corresponden a la funcionalización exitosa durante la impregnación. A 3280 y 1720 cm^{-1} asociadas a las vibraciones de estiramiento del grupo N-H unido a C-H y la unión del grupo carbonilo C=O (CA) y NH respectivamente (Altinkok et al., 2023) Estos resultados donde se observa la presencia del grupo amina, permiten comprobar la impregnación exitosa del PEI sobre las fibras electrohiladas, porque su composición base es CA y ZSM-5.

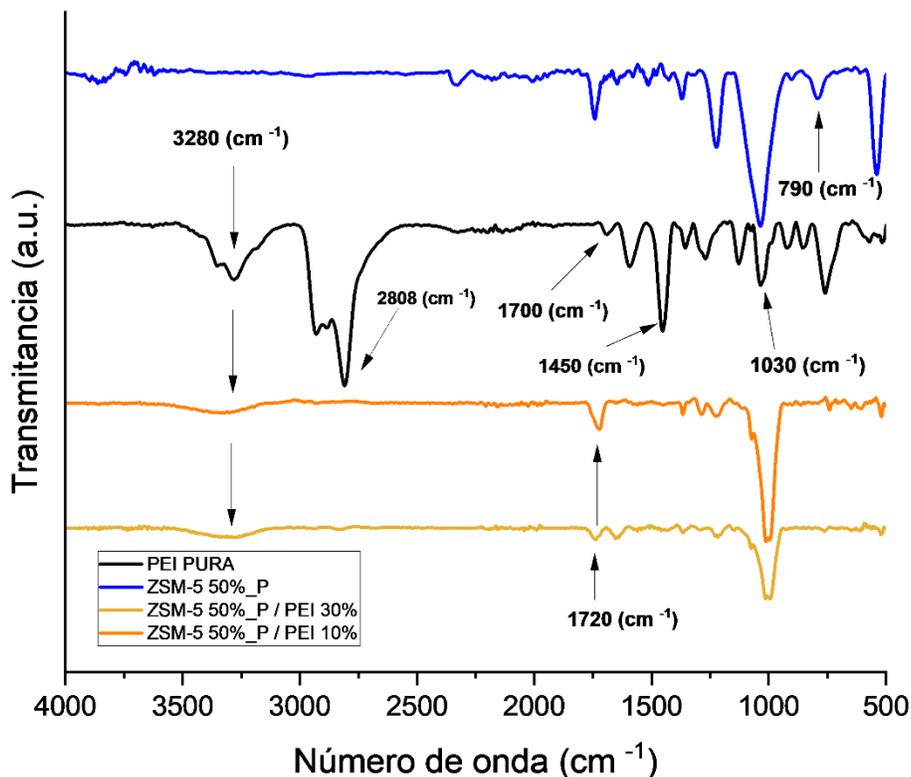


Figura 26. Espectro FTIR membranas de fibras porosas PEI. **Azul:** ZSM-5 50%_P, **Negra:** PEI PURA, **Naranja:** ZSM-5 50%_P / PEI 10%, **Amarillo:** ZSM-5 50%_P / PEI 30%. Fuente: Elaboración propia

3.6.2. SEM-EDS

Durante la impregnación se observa dilución de las fibras y aglomerados sectorizado del PEI, esto genera una dificultad posterior para retirar la membrana del recipiente porque queda adherida, disminuye su grosor considerablemente y queda una membrana cualitativamente frágil y a pesar del secado posterior a la impregnación, las membranas poseen una película adhesiva que no permite un secado completo del material. Las microfotografías de las membranas impregnadas con PEI, muestran una película que cubre la totalidad de la superficie de las fibras

Capítulo 3

electrohiladas (Figura 27). Se observa que la película aumenta su grosor al aumentar la concentración de PEI en el proceso de impregnación (Choi et al., 2020b; Zainab et al., 2018). Esta capa de estructura adhesiva bloqueó la interconexión de poros, por lo que la membrana pierde su nanoestructura y porosidad que son características que influyen y determinan el rendimiento de adsorción de CO₂ de las membranas (Zainab et al., 2017b). De modo que, la incorporación del PEI fue exitosa mediante impregnación, pero esta impregnación no favorece la estructura porosa de la membrana electrohilada, y como se mencionó este tipo de morfología es el de interés en el desarrollo de este estudio, de modo que, esta nueva morfología donde se evidencia la dilución y adherencia de las fibras a la película de PEI sugiere una disminución en la capacidad de capturar el gas (Zainab et al., 2017b). El análisis de composición elemental de la membrana impregnada Z-PEI 30 % (Figura 27 C) presenta una composición basada en aluminosilicatos por la presencia de la zeolita ZSM-5. El Al tiene una participación de 1.74 % WT, el Si presente ocupa el 24.92 % WT y el porcentaje restante se le atribuye a la presencia de carbono.

Capítulo 3

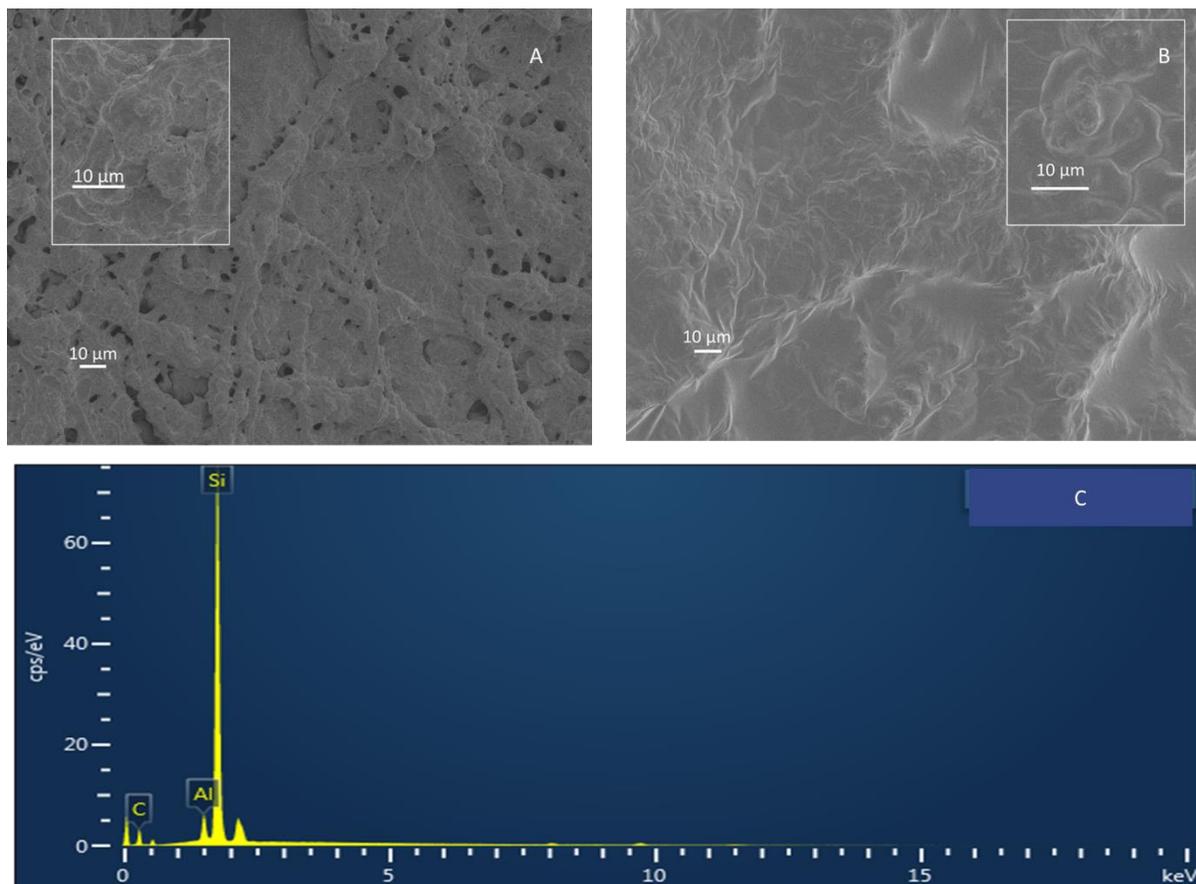


Figura 27. Imágenes SEM membranas de fibras porosas ZSM-5 impregnadas con PEI **A:** Z-PEI 10 %, **B:** Z-PEI 30 % **C:** Espectro EDS análisis composición elemental membrana Z-PEI 30 %.

Fuente: Elaboración propia.

3.7. Ensayos de captura de CO₂

En esta sección se discuten los resultados de adsorción de CO₂ que se realizan mediante dos técnicas. A saber, TPD y TGA. Inicialmente se realizan los estudios TPD para las muestras de zeolitas puras CLN y ZSM-5. También para las membranas modificadas con ambas zeolitas al 50 %, Sin embargo, la técnica está determinada por el parámetro de temperatura al evaluarse en membranas electrohiladas. Por lo que, se realiza el análisis de adsorción de CO₂ mediante TGA

Capítulo 3

para las muestras CLN PURA, ZSM-5 PURA, CA PURA_P, CLN 50 %_P, ZSM-5 25 %_P y ZSM-5 50 %_P.

3.7.1. Clinoptilolita

3.7.1.1. TPD

En este tipo de análisis se relaciona el área bajo la curva como la proporción desorbida de un gas de interés. Comúnmente el análisis TPD se basa en la fuerza de unión del adsorbato a la superficie del material, cuando la energía de activación para la desorción varía de manera significativa, hay lugar a múltiples picos, cuando mayor es la temperatura de desorción, se espera que la interacción entre el adsorbato y el adsorbato sea más fuerte dificultando la desorción. (Akyalcin et al., 2024). Para la CLN se observa un perfil TPD con un área bajo la curva de 2.72×10^{-11} (Figura 28) y la desorción ocurre en dos etapas, la primera ocurre inferior a los 100°C relacionada con la captura física de CO_2 por la CLN o fisisorción y una etapa posterior a los 100°C que se relaciona con la captura de CO_2 causada por la interacción química del gas con el material, es decir, la quimisorción (Mfoumou et al., 2023). Este perfil de captura resulta interesante para la separación de gases pre-combustión en la purificación del H_2 con materiales sostenibles y renovables.

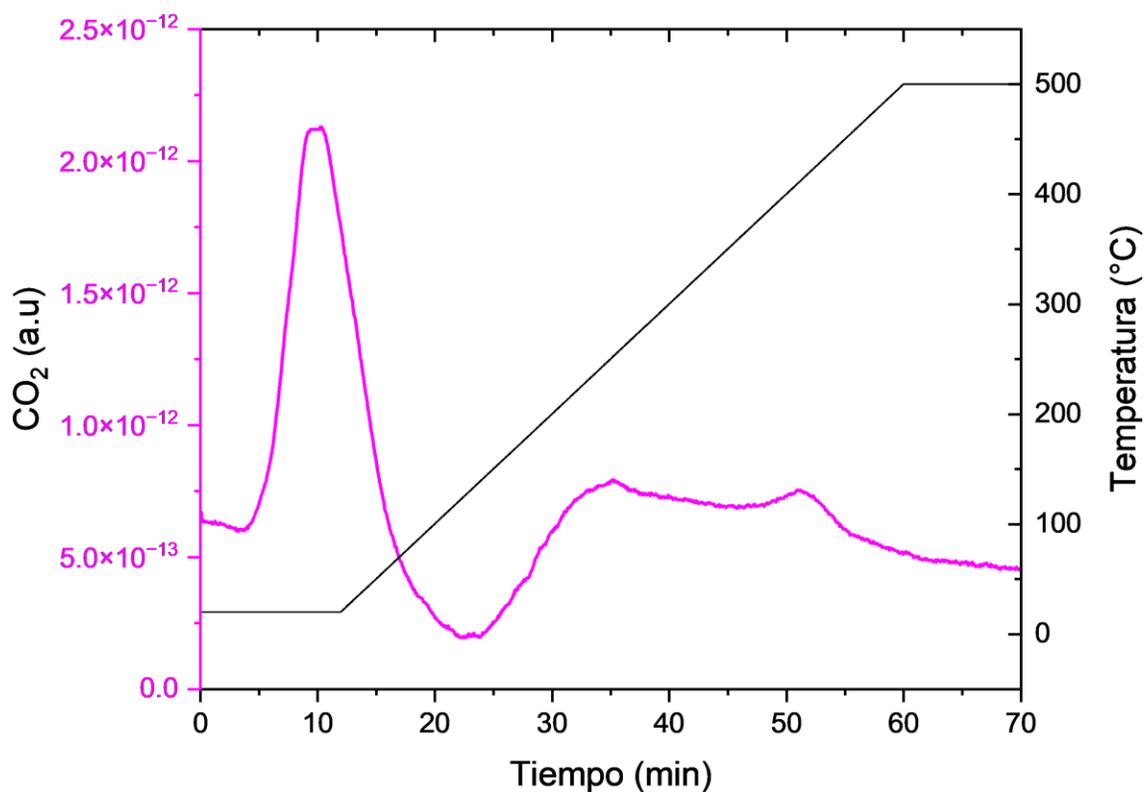


Figura 28. Gráfico TPD CLN PURA. Fuente: Elaboración propia.

3.7.1.2. Adsorción/desorción CO₂

Se realiza el análisis de adsorción de CO₂ mediante TGA y se obtiene para la CLN PURA un perfil de ganancia de masa dividido en dos secciones significativas, una primera ganancia de masa se debe a adsorción de N₂, ya que al ser un material cerámico con tamaño de poros heterogéneos tienen la afinidad mediante el fenómeno de fisorción de atrapar algunas moléculas del gas de arrastre (Montes-Luna A. de J. et al., 2015). También, se presenta otra fase de ganancia de masa a partir del paso de flujo de CO₂ al 40%. Gracias a las interacciones producidas por las fuerzas de Van der Waals y los enlaces electrostáticos entre las moléculas de CO₂ y la CLN (Davarpanah

Capítulo 3

et al., 2020b; Hernandez et al., 2023). En la Figura 29 se presenta la respuesta a la adsorción del gas de interés en interacción con la CLN, los resultados dilucidan una capacidad máxima de adsorción de CO₂ de 0.1550 mmol CO₂/g muestra (M. A. Hernández et al., 2010). En otros estudios se reporta la CLN como una de las zeolitas naturales con mejores rendimientos en captura de CO₂ a temperaturas menores de 150 °C (Cavallo et al., 2023; Hernandez et al., 2023).

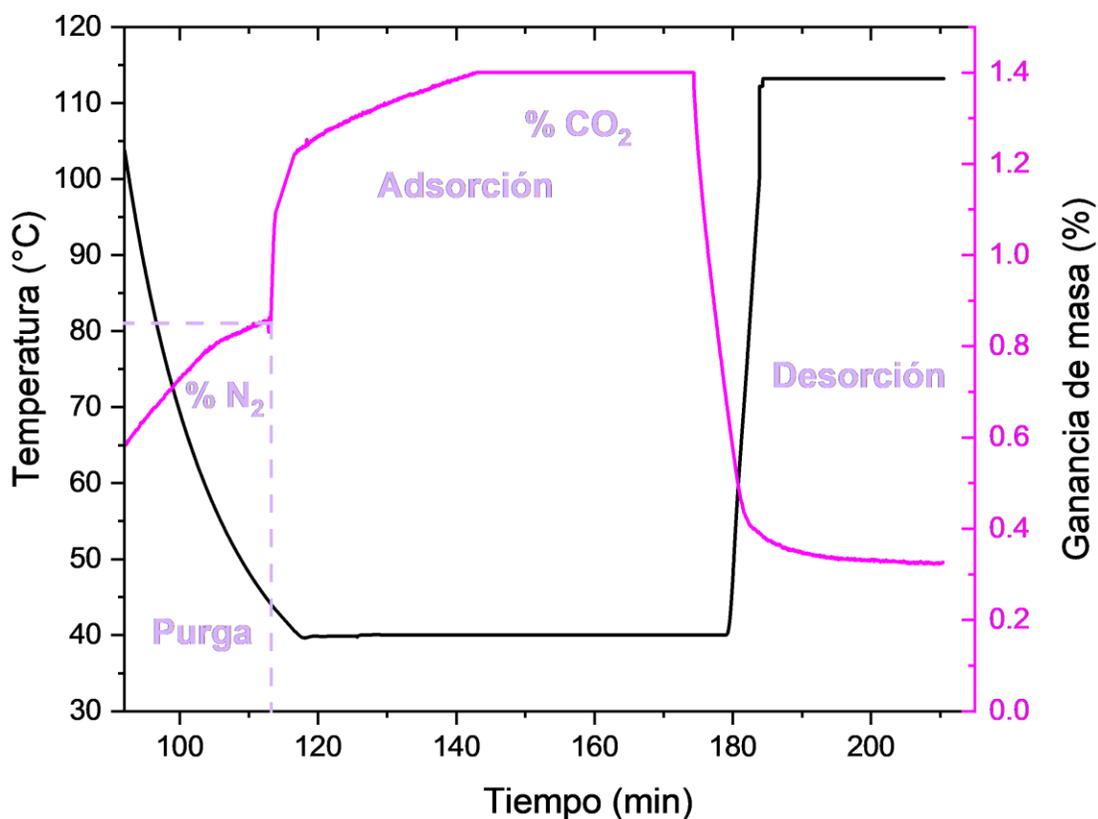


Figura 29. Curva de adsorción/desorción de CO₂ CLN PURA. Fuente: Elaboración propia.

Capítulo 3

3.7.2. ZSM-5

3.7.2.1. TPD

En el perfil TPD (Figura 30) se observa la fisisorción antes de aproximadamente 150°C y un pico posterior que corresponde a la quimisorción, con un área bajo la curva total de 4.89×10^{-7} , estas señales se relacionan con la cantidad desorbida, es decir, la cantidad de CO₂ que estuvo que interactuó con la muestra de ZSM-5 en el reactor. Generalmente se reporta la presencia de estos picos alrededor de 100 °C para la captura física y 300°C para la captura química (R. Jin et al., 2023b; Q. Liu et al., 2023b). Estos resultados determinan mayor adsorción en comparación con la CLN, lo que se relaciona con la diferencia en área superficial (Sección 3.5). El pico de desorción a alta temperatura ocurre por la interacción fuerte entre la zeolita y el CO₂ lo que requiere mayor energía (Cui et al., 2023).

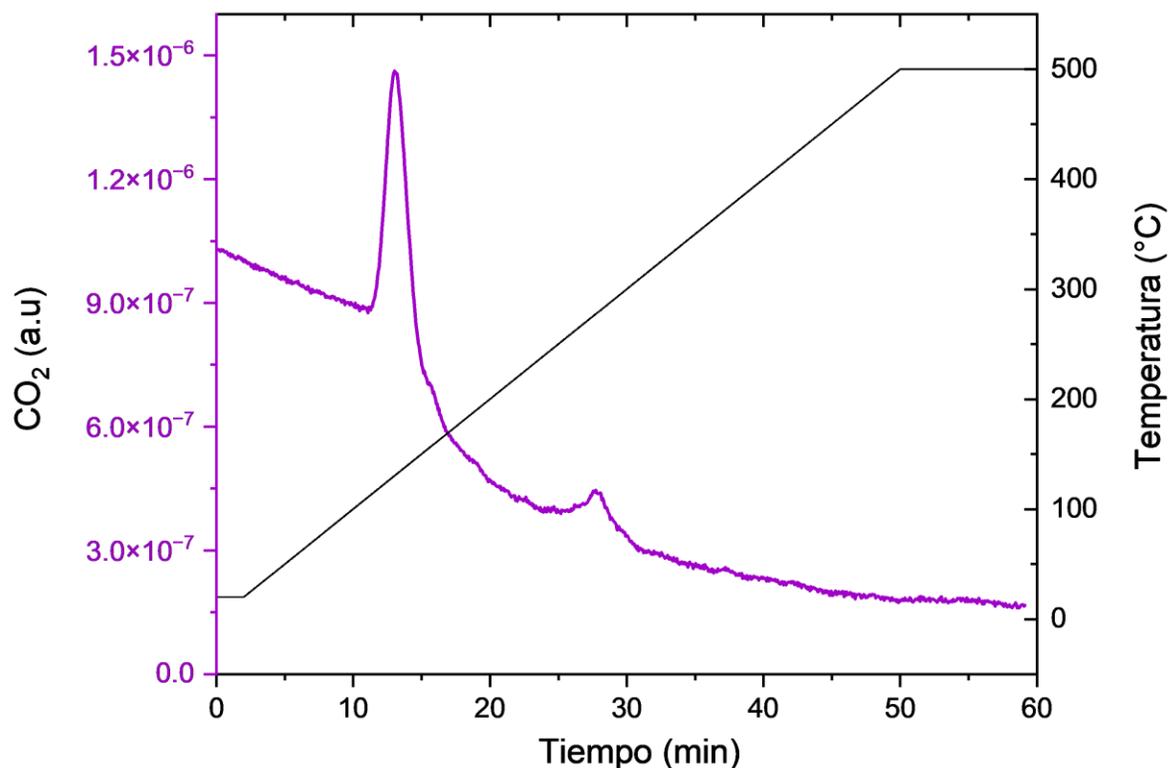


Figura 30. Gráfico TPD ZSM-5 PURA. Fuente: Elaboración propia.

3.7.2.2. Adsorción/desorción CO₂

La Figura 31 ilustra la curva de adsorción de CO₂ para la muestra de ZSM-5 PURA y se relaciona el porcentaje de ganancia de masa en el tiempo de análisis. Inicialmente se observa un perfil de ganancia de masa durante la estabilización a 40°C con N₂ como gas de arrastre, esta ganancia es equivalente a 1.8 % (Jedli et al., 2022). Posteriormente se inyecta el gas de interés en una relación 60/40 % N₂/CO₂ respectivamente. La capacidad máxima de adsorción se estabiliza alrededor de 20 min después de la inyección de CO₂ al sistema de captura donde se evidencia una ganancia de masa resultante del 4.29%, es decir, 0.9757 mmol CO₂/g muestra a 40°C (Z. Lin

Capítulo 3

et al., 2016). La adsorción de CO₂ en ZSM-5, como se mencionó para la CLN, está relacionada con las interacciones de van der Waals mediante el fenómeno de adsorción mixta (Aouaini et al., 2022). La desorción se da al aumentar la temperatura y se regenera la muestra por completo, sugiriendo la posibilidad de evaluar diferentes ciclos de adsorción/desorción para comprobar reciclabilidad del material zeolítico puro (Dinda et al., 2019).

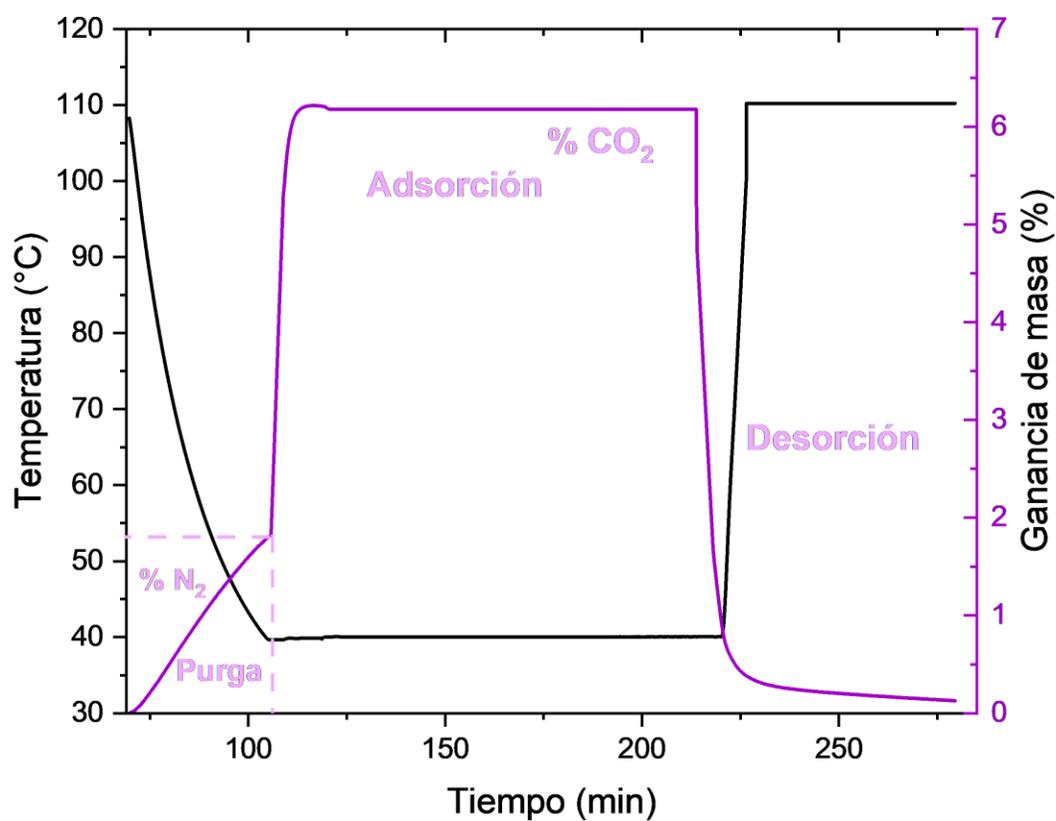


Figura 31. Curva de adsorción/desorción de CO₂ ZSM-5 PURA. Fuente: Elaboración propia.

3.7.3. Membranas fibras porosas CLN

3.7.3.1. TPD

Se observa un perfil TPD relacionado con una descomposición anticipada debido a la naturaleza del material principal en la matriz compuesta (Figura 32). La interacción con la técnica es bastante débil por la energía necesaria para la activar la desorción (Jehng et al., 2023). Lo cual sugiere que la técnica no es suficiente para analizar el material por sus propiedades de base, sin embargo, esto no significa que el material no tenga capacidad de adsorción del gas de interés, ya que, la zeolita presente en la matriz posee sitios activos de diferente topología que presentan heterogeneidad energética (Cavallo et al., 2023).

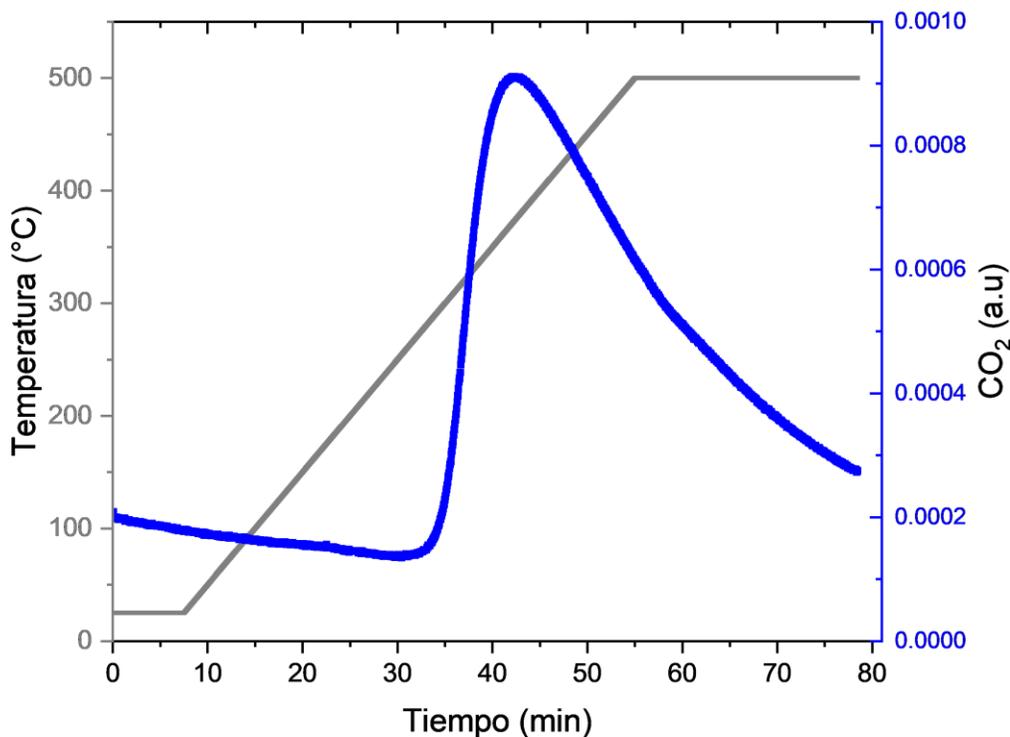


Figura 32. Gráfico TPD CLN 50 %_P. Fuente: Elaboración propia.

Capítulo 3

3.7.3.2. Adsorción/desorción CO₂

En la Figura 33 se observan las curvas de adsorción/desorción para las membranas de CA PURA_P y CLN 50%_P. Para la membrana funcionalizada con CLN se observa una ganancia de masa inicial, similar al caso de la CLN PURA, donde ocurre la fisisorción de N₂ después del periodo de limpieza de las fibras. Luego la curva exhibe una ganancia de masa relacionada al gas de interés de aproximadamente 0.3 %, es decir, que la capacidad máxima de captura de CO₂ para esta membrana es de 0.06869 mmol CO₂/ g, lo cual indica que la membrana CLN 50 %_P tiene un potencial de captura de aproximadamente 44.32 % con respecto a la capacidad de captura de la CLN PURA, esto favorecido por configuración de la zeolita en la membrana que disminuye el estrés del material puro aglomerado (Davaranah et al., 2020b; Diógenes et al., 2022b). Por otra parte, se observa claramente que la ganancia de masa reflejada en la curva de CA PURA está relacionada con el gas de arrastre N₂ y no corresponde a una ganancia de masa producida por el CO₂ lo que evidencia que la funcionalización de las membranas con los diferentes materiales zeolítico es la responsable de favorecer la adsorción de CO₂, ya que, el material polimérico por sí solo no presenta un perfil de adsorción de CO₂ a partir del tiempo en el que se abre el paso del gas de interés, esto es debido a que la interacción entre el CA y los gases ocurre según la cantidad de grupos acetilo presentes en las cadenas principales del polímero y a la porosidad de las fibras. En este caso, los poros fueron ocupados por el gas N₂ en la primera fase del análisis (Raza et al., 2021).

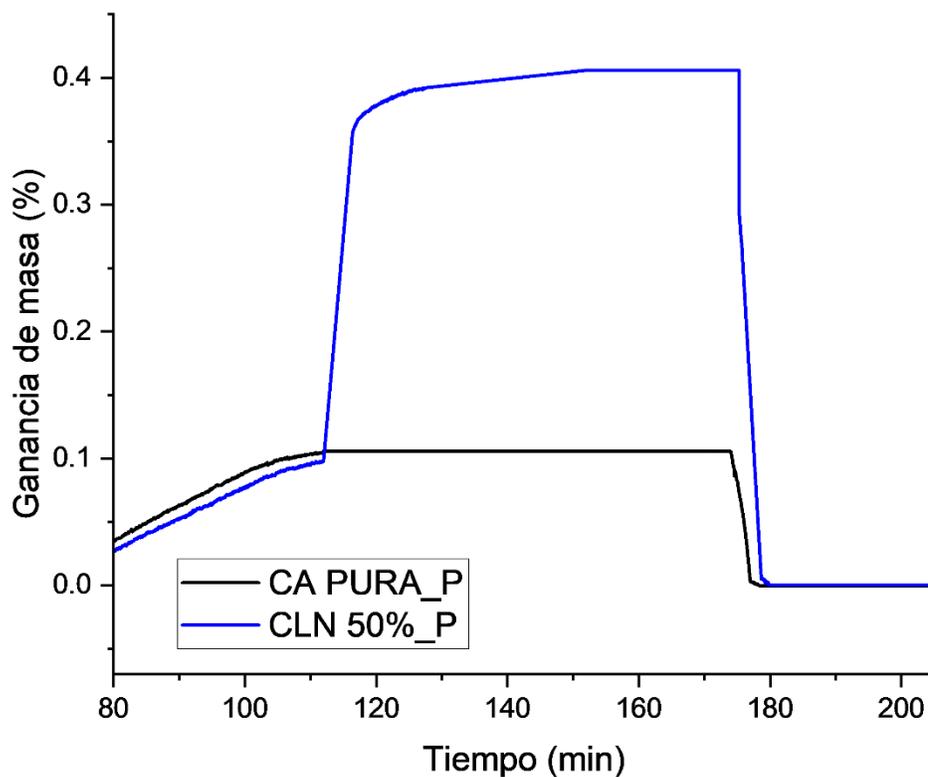


Figura 33. Curva de adsorción/desorción de CO₂. **Azul:** CLN 50 %_P, **Negra:** CA PURA_P. Fuente: Elaboración propia.

3.7.4. Membranas fibras porosas ZSM-5

3.7.4.1. TPD

La ZSM-5 participa en las membranas con su valor agregado para procesos de adsorción de CO₂ (Wachs & Bañares, 2023). Sin embargo, en la curva del perfil TPD (Figura 34), se observa que la técnica no es suficiente para determinar la capacidad de captura de CO₂ en este tipo de matrices, teniendo en cuenta que la temperatura de desorción es un factor importante y determinante en los análisis TPD (F. Wang et al., 2023).

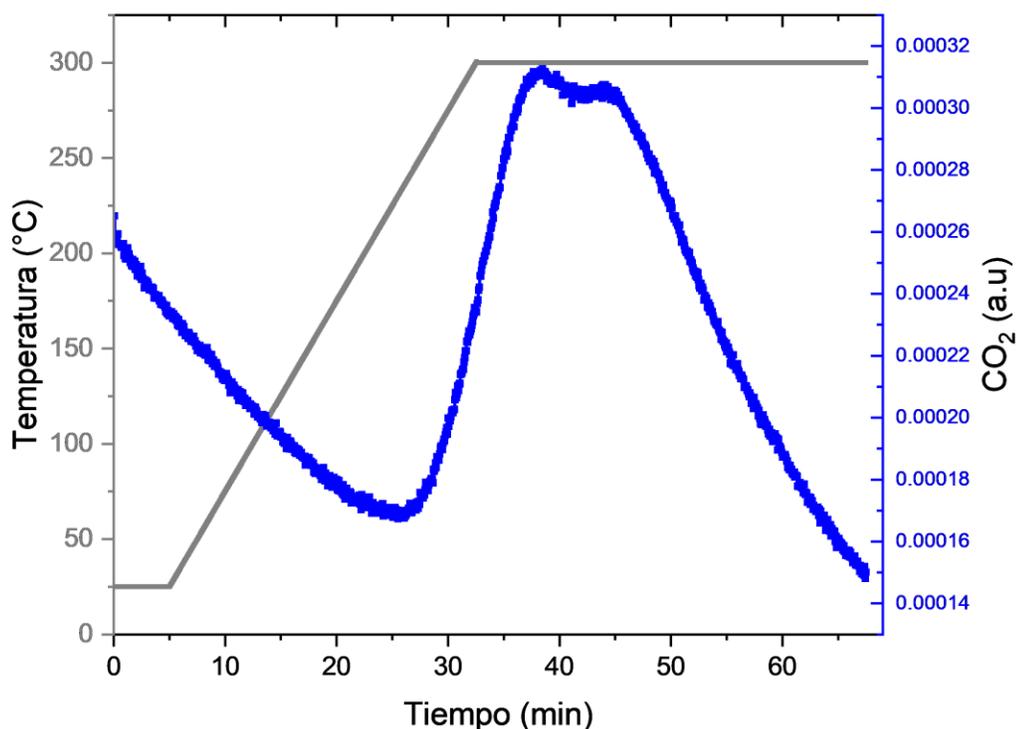


Figura 34. Gráfico TPD ZSM-5 50%_P. Fuente: Elaboración propia.

3.7.4.2. Adsorción/desorción CO₂

La Figura 35 presenta los resultados de adsorción de CO₂ para las muestras ZSM-5 25%_P y ZSM-5 50 %_P, se observan curvas de adsorción de CO₂ con una capacidad máxima de captura a 40°C de 0.2589 y 0.300 mmol CO₂/g muestra respectivamente, para otros materiales electrohilados en condiciones de captura similares se ha reportado capacidades de adsorción de CO₂ de 0.173 mmol CO₂/g (K. Chen, 2021), 0.219 a 0.277 mmol CO₂/g (Fateminia et al., 2023) y (aumentando la velocidad de entrada) 0.2 a 1.2 mmol CO₂/g (Kong et al., 2023). El perfil de las curvas presenta una leve oscilación con relación a la zeolita pura, este efecto está ligado a la

Capítulo 3

morfología e interconexión de poros en las fibras electrohiladas, esto ocurre teniendo en cuenta que las partículas de zeolita son las que favorecen la adsorción de CO_2 y éstas se encuentran distribuidas de manera heterogénea en el material de matriz compuesta (Yoon et al., 2023). Sin embargo, esta oscilación no es significativa, por lo que se considera que las membranas exhiben una adsorción de CO_2 estable entre el 26 y 30 % de captura reflejado por la ZSM-5 PURA. Además, las membranas después de la etapa de desorción pueden reutilizarse porque se observa una respuesta exitosa al momento de la regeneración (Ji & Yun, 2022) .

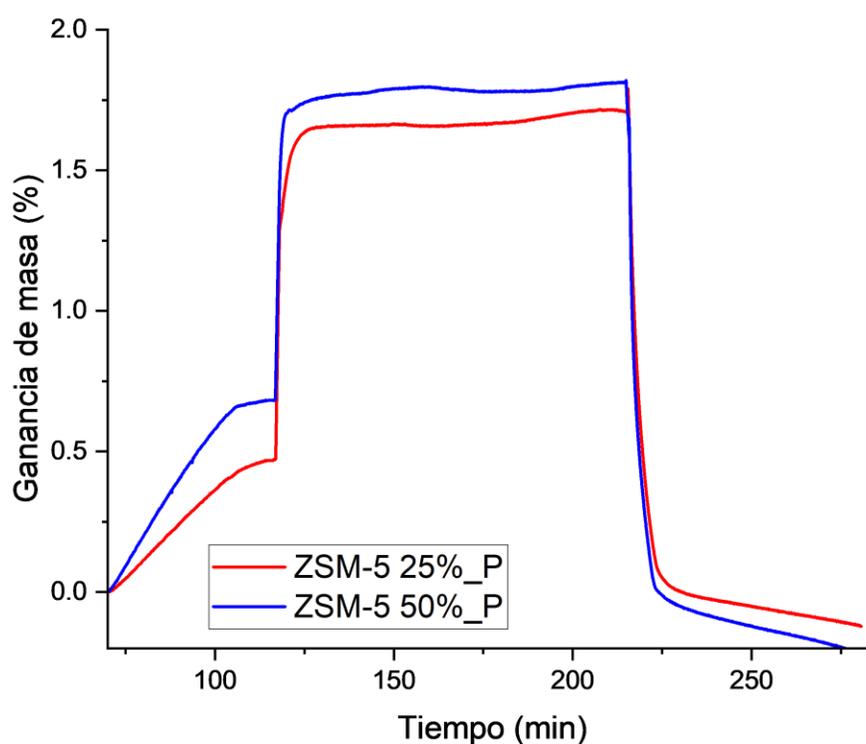


Figura 35. Curva de adsorción/desorción de CO_2 : **Roja:** ZSM-5 25 %_P y **Azul:** ZSM-5 50 %_P. Fuente: Elaboración propia.

3.8. Permeabilidad H₂/CO₂

Para la evaluación de la selectividad de las membranas en la captura de CO₂ y el paso del H₂ purificado, se eligen dos muestras de interés, a partir de las necesidades identificadas para la captura de CO₂ de gases resultantes en procesos de gasificación de biomasa antioqueña (Darío & Diaz, 2023; Diaz Vásquez, 2023; Orozco et al., 2023). Las membranas CLN 50 %_P y ZSM-5 50%_P teniendo en cuenta los resultados de las diferentes caracterizaciones donde se evidencia mejor incorporación de la zeolita y mayor respuesta a la captura de CO₂ en los sistemas evaluados. Las condiciones de operación para este análisis de permeabilidad se basan en estudios reportados donde se simulan parámetros de gases pre-combustión (Hou et al., 2023; Q. Wu et al., 2023; X. Wu et al., 2022b).

3.8.1. Membrana CLN 50 %_P

Como se observó en el análisis de captura de CO₂, la membrana CLN 50 %_P presenta una baja capacidad de retención del gas de interés en la superficie de la zeolita. Estos resultados tienen relación con el perfil de permeabilidad de la mezcla binaria H₂/CO₂. Ya que, en la Figura 36 se observa la curva magenta para la permeabilidad de CO₂ y la curva verde para la permeabilidad del H₂, donde no se evidencia una diferencia significativa en cuanto a selectividad de retención de los gases después de la alimentación, porque ambos fluyen de manera similar al pasar por membrana. A pesar de que las moléculas de H₂ son más pequeñas que las del CO₂ (Abdul Khalil et al., 2019; Fujita et al., 2022), es evidente que la zeolita natural en la membrana modificada, al tener menor área superficial y mayor presencia de materia orgánica remanente (composición elemental más heterogénea), disminuye su capacidad de captura de CO₂ y con ello su aplicación en procesos de purificación de H₂ (Ruthven, 2007).

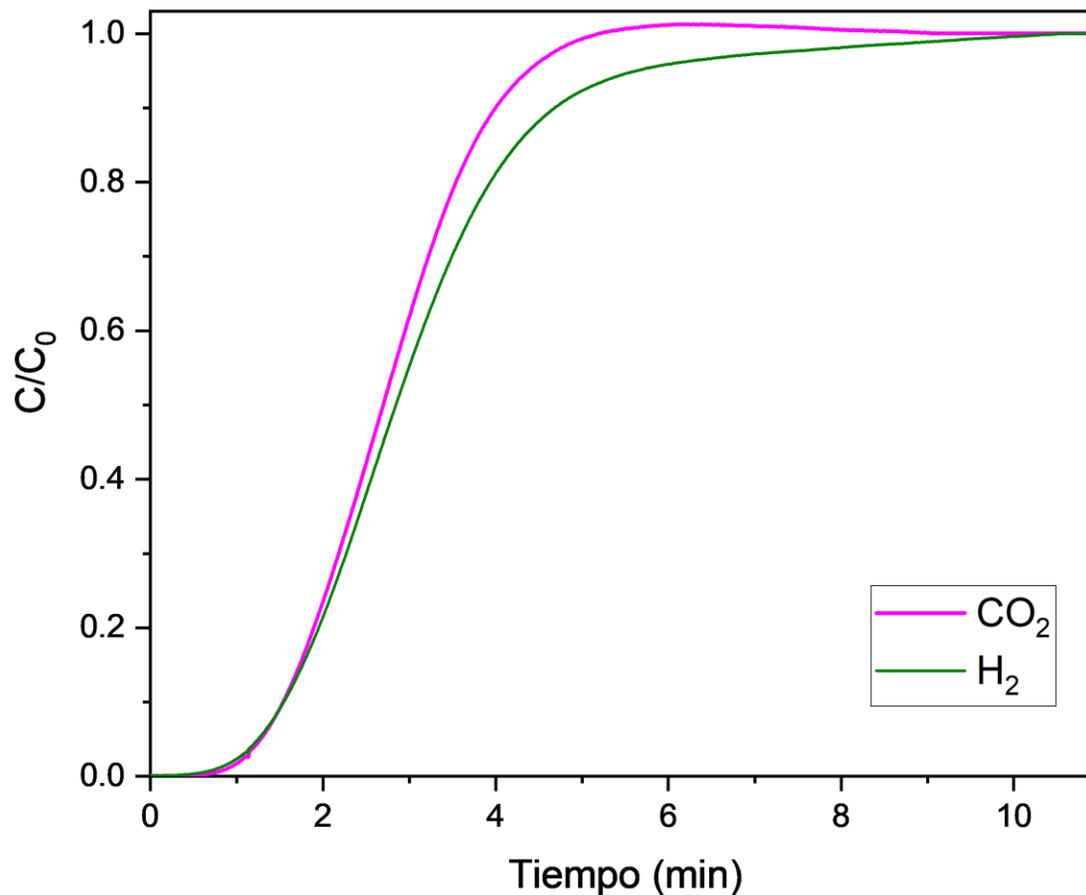


Figura 36. Curva de permeabilidad en la mezcla binaria de gases H_2/CO_2 CLN 50 %_P. Fuente: Elaboración propia.

3.8.2. Membrana ZSM-5 50 %_P

En el análisis de permeabilidad para la muestra ZSM-5 50 %_P, se observan dos curvas donde se relaciona C/C_0 respecto al tiempo. La curva violeta corresponde al comportamiento del CO_2 y la verde al comportamiento del H_2 en el paso por la membrana (Figura 37). En los primeros minutos la membrana experimenta saturación por adsorción del total del CO_2 alimentado en el sistema por lo que no se observa paso del gas, es decir, no hay permeabilidad. Lo cual indica

Capítulo 3

que la membrana presenta un perfil de retención de CO_2 adecuado según la aplicabilidad del material de matriz compuesta como se observó en las curvas de adsorción/desorción CO_2 .

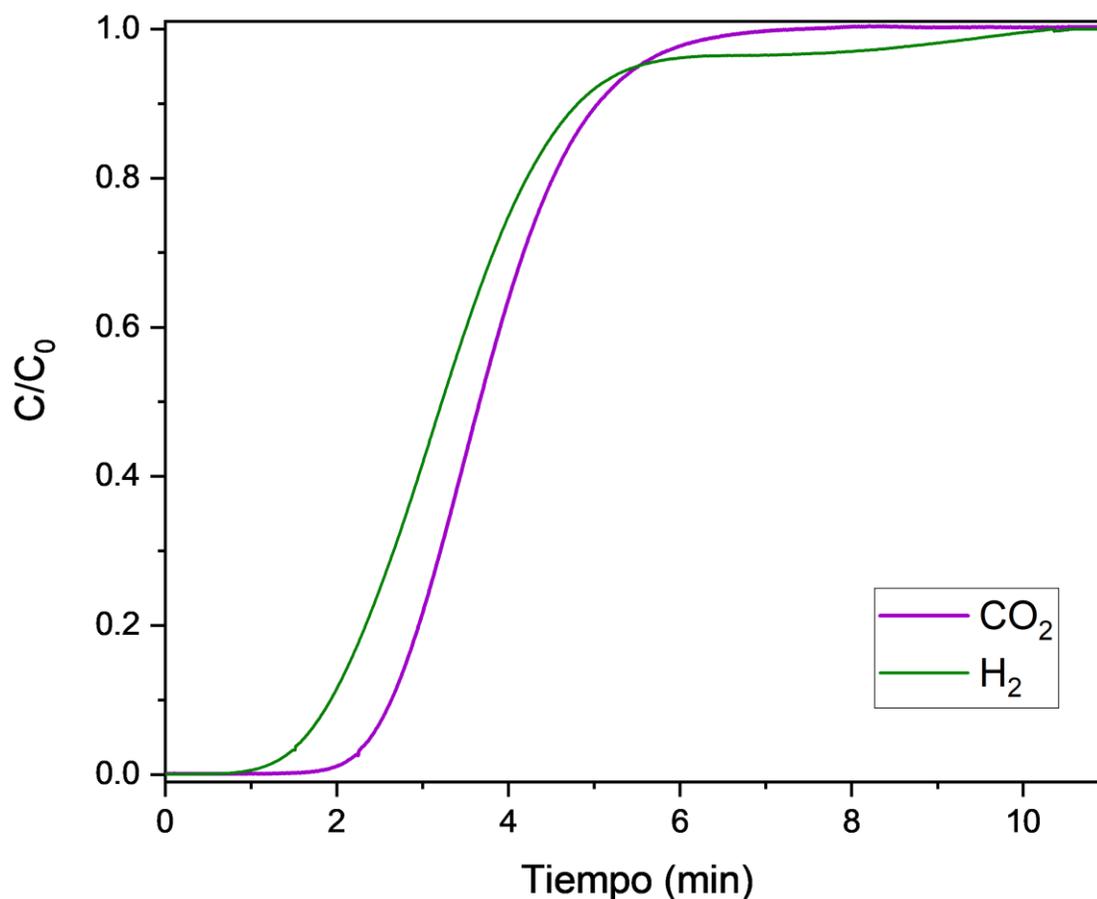


Figura 37. Curva de permeabilidad en la mezcla binaria de gases H_2/CO_2 ZSM-5 50 %_P. Fuente: Elaboración propia.

Por otra parte, se observa que el H_2 no es retenido en la membrana, esto debido a que las moléculas de H_2 son pequeñas y livianas facilitando la permeación de materiales (da Rosa & Ordóñez, 2022; Hosseini, 2023). Estos resultados evidencian la selectividad y la aplicación de la membrana ZSM-5 50 %_P en sistemas de captura de CO_2 durante la purificación del H_2 obtenido de la gasificación de biomasa (Omidvar et al., 2019; Xu et al., 2021).

Capítulo 3

4. Conclusiones y recomendaciones futuras

Se implementan materiales sostenibles en la fabricación exitosa de membranas nanoestructuradas compuestas de CA polímero biodegradable y no tóxico, con un relleno de zeolitas provenientes de fuentes naturales y renovables como la CLN y sintetizadas mediante procesos eficientes y respetuosos con el ambiente como la ZSM-5.

Se probaron diferentes mezclas de solvente que fueron determinantes en la morfología de las fibras obtenidas, para la mezcla Acetona: DCM: DMF se obtienen fibras lisas ultrafinas y utilizando el cosolvente Acetona: Cloroformo se obtienen fibras porosas de mayor tamaño. Además, al aumentar la cantidad de zeolita en la composición de la membrana, disminuye la uniformidad de las fibras y se observa que al incrementar la carga de zeolita CLN y ZSM-5 al 25 y 50 % ocurren modificaciones significativas como diferencias en el porcentaje de masa residual y modificación en sus grupos funcionales por la presencia del material cerámico. Los patrones de difracción comprueban que la dilución de las cadenas poliméricas está íntimamente relacionada con la incorporación exitosa de la zeolita en el material compuesto electrohilado, evidenciando la presencia de picos en los planos típicos del material cristalino. Este análisis se soporta con los resultados del estudio composicional y químico del material con la presencia comprobada de aluminosilicatos en una proporción significativa.

La incorporación de la zeolita a altas concentraciones en las membranas, durante el proceso de electrohilado de un solo paso, presenta dificultades de procesamiento debido al tamaño de partícula de la zeolita, que ocasiona taponamiento del capilar con mayor dificultad para la zeolita

Capítulo 4

natural. La impregnación de las membranas con PEI promueve los sitios activos con grupos aminos, pero diluye las fibras electrohiladas dentro de una capa de polímero que destruye la morfología porosa.

Las curvas de adsorción/desorción de CO_2 del material compuesto presentan una capacidad máxima de adsorción de CO_2 0.300 mmol/g, junto con una selectividad al CO_2 evidente en la membrana ZSM-5 50%_P. Teniendo en cuenta que la membrana mencionada presenta permeabilidad al paso del H_2 , su facilidad de incorporar la membrana como filtro para la adsorción o separación de gases, la posibilidad de reutilizar la membrana después de la desorción y regeneración, en este estudio se concluye la viabilidad de aplicar el nuevo material electrohilado en procesos de captura de CO_2 y purificación de H_2 , contribuyendo a la disminución de emisiones de GEI a la atmosfera en procesos pre-combustión de H_2 .

Con los resultados acá presentados se explora el camino del desarrollo de nuevos materiales adsorbentes, con miras al aprovechamiento de recursos biomásicos de Antioquia y del país en la generación de H_2 verde como vector energético. Una energía limpia que transforma estilos y calidad de vida en el territorio, acogiendo un mercado energético innovador que involucre las comunidades, promueva la salud del planeta, el bienestar social y contribuya a la economía del país.

A partir de este estudio se abren diferentes líneas de investigaciones futuras como realizar caracterizaciones estructurales, morfológicas y composicionales para potencializar el uso de la CLN u otras zeolitas naturales en la incorporación de membranas de matriz compuesta para la captura de CO_2 y otros procesos ambientales, teniendo en cuenta su característica como material

Capítulo 4

sostenible, es posible implementar variaciones de su composición química, transformando los cationes presentes en su estructura.

También promover el escalado del desarrollo para la aplicación de las membranas en condiciones piloto para la adsorción de CO_2 en la separación de gases pre-combustión provenientes de la gasificación de biomasa antioqueña que ha sido estudiada la viabilidad de uso como materia prima en producción de energía, teniendo en cuenta la naturaleza de los gases, analizar las condiciones fisicoquímicas para promover la captura y realizar un tratamiento de deshidratación a los gases por la fuerte afinidad de las zeolitas por el agua.

Además, en este estudio se obtiene un panorama general a escala laboratorio de la respuesta de captura de CO_2 del material compuesto electrohilado, por lo que, se propone para trabajos futuros evaluar la posibilidad de adecuar las propiedades fisicoquímicas de las membranas para su aplicación en diferentes procesos industriales o actividades económicas donde se genera CO_2 .

5. Referencias

Abbasi, A., Nasef, M. M., Babadi, F. E., Faridi-Majidi, R., Takeshi, M., Abouzari-Lotf, E., Choong, T., Somwangthanaroj, A., & Kheawhom, S. (2019). Carbon Dioxide Adsorption on Grafted Nanofibrous Adsorbents Functionalized Using Different Amines. *Frontiers in Energy Research*, 7(December), 1–14. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00145>

Abbasi, A., Nasef, M. M., Kheawhom, S., Faridi-Majidi, R., Takeshi, M., Abouzari-Lotf, E., & Choong, T. (2019). Amine functionalized radiation induced grafted polyolefin nanofibers for CO₂ adsorption. *Radiation Physics and Chemistry*, 156(August 2018), 58–66. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.10.015>

Abdollahi-Mansoorkhani, H., & Seddighi, S. (2020). CO₂ capture by modified hollow fiber membrane contactor: Numerical study on membrane structure and membrane wettability. *Fuel Processing Technology*, 209(July). <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106530>

Abdul Khalil, H. P. S., Saurabh, C. K., Syakir, M. I., Nurul Fazita, M. R., Bhat, A., Banerjee, A., Fizree, H. M., Rizal, S., & Tahir, P. M. (2019). Barrier properties of biocomposites/hybrid films. *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*, 241–258. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102292-4.00013-8>

Referencias

- Adam, M. R., Othman, M. H. D., Hubadillah, S. K., Abd Aziz, M. H., & Jamalludin, M. R. (2023). Application of natural zeolite clinoptilolite for the removal of ammonia in wastewater. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2022.12.207>
- Akbarzadeh, E., Shockravi, A., & Vatanpour, V. (2021). High performance compatible thiazole-based polymeric blend cellulose acetate membrane as selective CO₂ absorbent and molecular sieve. *Carbohydrate Polymers*, 252. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2020.117215>
- Akyalcin, S., Akyalcin, L., & Ertugrul, E. (2024). Modification of natural clinoptilolite zeolite to enhance its hydrogen adsorption capacity. *Research on Chemical Intermediates*, 50(3), 1455–1473. <https://doi.org/10.1007/S11164-023-05212-2/FIGURES/9>
- Alizadeh, M., Ajalli, N., Hasanzadeh, A., & Azamat, J. (2023). Functionalized nanofibrous mats for gas separation applications. *Functionalized Nanofibers: Synthesis and Industrial Applications*, 579–615. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99461-3.00014-5>
- Altinkok, C., Sagdic, G., Daglar, O., Ercan Ayra, M., Yuksel Durmaz, Y., Durmaz, H., & Acik, G. (2023). A new strategy for direct solution electrospinning of phosphorylated poly(vinyl chloride)/polyethyleneimine blend in alcohol media. *European Polymer Journal*, 183, 111750. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2022.111750>
- Alzate Arias, S., Restrepo-Cuestas, B., & Jaramillo-Duque, Á. (2018). Electricity generation potential from solid waste in three Colombian municipalities. *TecnoLógicas*, 21(42), 111–128. <https://doi.org/10.22430/22565337.782>
- Amin, B. U., Yu, H., Wang, L., Nazir, A., Fahad, S., Haq, F., Mahmood, S., Liang, R., Uddin, M. A., & Lin, T. (2020). Recent advances on ferrocene-based compounds and polymers as a

Referencias

- burning rate catalysts for propellants. *Journal of Organometallic Chemistry*, 921, 121368. <https://doi.org/10.1016/J.JORGANCHEM.2020.121368>
- Anis, S. F., & Hashaikeh, R. (2016). Electrospun zeolite-Y fibers: Fabrication and morphology analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 233, 78–86. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2015.11.022>
- Anisie, A., Rosca, I., Sandu, A. I., Bele, A., Cheng, X., & Marin, L. (2022). Imination of Microporous Chitosan Fibers—A Route to Biomaterials with “On Demand” Antimicrobial Activity and Biodegradation for Wound Dressings. *Pharmaceutics*, 14(1). <https://doi.org/10.3390/PHARMACEUTICS14010117/S1>
- Aouaini, F., Bouaziz, N., Alfwzan, W., Khemiri, N., Elqahtani, Z., & Ben Lamine, A. (2022). Adsorption of CO₂ on ZSM-5 Zeolite: Analytical Investigation via a Multilayer Statistical Physics Model. *Applied Sciences* 2022, Vol. 12, Page 1558, 12(3), 1558. <https://doi.org/10.3390/APP12031558>
- Armstrong, M., Sirous, P., Shan, B., Wang, R., Zhong, C., Liu, J., & Mu, B. (2018). Prolonged HKUST-1 functionality under extreme hydrothermal conditions by electrospinning polystyrene fibers as a new coating method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 270(January), 34–39. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.05.004>
- Arregi, A., Amutio, M., Lopez, G., Bilbao, J., & Olazar, M. (2018). Evaluation of thermochemical routes for hydrogen production from biomass: A review. *Energy Conversion and Management*, 165, 696–719. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2018.03.089>
- Asociación Chilena de Hidrógeno. (2021). *Producción del H₂*. <https://www.h2chile.cl/produccion-del-h2>

Referencias

- Avendaño Adames, D. N., & Ladino Valbuena, J. D. (2019). *Producción de biohidrógeno mediante fermentación oscura a partir de RSU de una plaza de mercado en Bogotá*.
- Barzallo, D., Lazo, R., Medina, C., Guashpa, C., Tacuri, C., & Palmay, P. (2023). Synthesis and Application of ZSM-5 Catalyst Supported with Zinc and/or Nickel in the Conversion of Pyrolytic Gases from Recycled Polypropylene and Polystyrene Mixtures under Hydrogen Atmosphere. *Polymers* 2023, Vol. 15, Page 3329, 15(16), 3329. <https://doi.org/10.3390/POLYM15163329>
- Bayati, B., Ghorbani, A., Ghasemzadeh, K., Iulianelli, A., & Basile, A. (2019). Study on the separation of H₂ from CO₂ using a ZIF-8 membrane by molecular simulation and maxwell-stefan model. *Molecules*, 24(23). <https://doi.org/10.3390/molecules24234350>
- Bernal, S., García, R., & Trillo, J. M. (1979). A TPD technique for nonrestrictive kinetic studies. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 10(2), 125–130. <https://doi.org/10.1007/BF02075978/METRICS>
- Bryan, N., Lasseuguette, E., Van Dalen, M., Permogorov, N., Amieiro, A., Brandani, S., & Ferrari, M. C. (2014). Development of mixed matrix membranes containing zeolites for post-combustion carbon capture. *Energy Procedia*, 63, 160–166. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.016>
- Bucatariu, F., Petrila, L. M., Zaharia, M. M., Simon, F., & Mihai, M. (2022). Sand/Polyethyleneimine Composites with Enhanced Sorption/Desorption Properties toward Pollutants. *Water* 2022, Vol. 14, Page 3928, 14(23), 3928. <https://doi.org/10.3390/W14233928>

Referencias

- Cadar, O., Senila, M., Hoaghia, M. A., Scurtu, D., Miu, I., & Levei, E. A. (2020). Effects of thermal treatment on natural clinoptilolite-rich zeolite behavior in simulated biological fluids. *Molecules*, 25(11). <https://doi.org/10.3390/molecules25112570>
- Cantillo, N. M., Rodríguez-Fontalvo, D., Quiroga, E., Manrique, J. M., Galvis, F., Riveros, P., Sánchez, J., Sánchez, N., Barraza-Botet, C., & Cobo, M. (2024). Hydrogen deployment potential in Colombia: an opportunity to decarbonize and diversify the economy. *Hydrogen Energy Conversion and Management*, 35–77. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-15329-7.00003-X>
- Cao, L., Yu, I. K. M., Xiong, X., Tsang, D. C. W., Zhang, S., Clark, J. H., Hu, C., Ng, Y. H., Shang, J., & Ok, Y. S. (2020). Biorenewable hydrogen production through biomass gasification: A review and future prospects. *Environmental Research*, 186, 109547. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2020.109547>
- Cao, M., Zhao, L., Xu, D., Parsley, D., Ciora, R., Liu, P. K. T., Manousiouthakis, V. I., & Tsotsis, T. T. (2021). A reactive separation process for pre-combustion CO₂ capture employing oxygen-blown coal gasifier off-gas. *Chemical Engineering Journal*, 420(P2), 127694. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127694>
- Cao, X., Xu, H., Dong, S., Xu, J., Qiao, Z., Zhao, S., Wang, J., & Wang, Z. (2020). Preparation of high-performance and pressure-resistant mixed matrix membranes for CO₂/H₂ separation by modifying COF surfaces with the groups or segments of the polymer matrix. *Journal of Membrane Science*, 601(January), 117882. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.117882>

Referencias

- Castiblanco, O., & Cárdenas, D. J. (2020). Producción de hidrógeno y su perspectiva en Colombia: una revisión. *Gestión y Ambiente*, 23(2), 299–311. <https://doi.org/10.15446/ga.v23n2.86466>
- Castillo, Y., Castrillón Gutiérrez, M., Vanegas-Chamorro, M., Valencia, G., & Villicaña, E. (2015). Rol de las Fuentes No Convencionales de Energía en el sector eléctrico colombiano. *Prospectiva*, 13(1), 39. <https://doi.org/10.15665/rp.v13i1.358>
- Castillo-Ortega, M. M., Hernández-Martínez, D., Santos-Sauceda, I., Plascencia-Martínez, D. F., Alvarado-Ibarra, J., Cabellos-Quiroz, J. L., & Cornejo-Ramírez, Y. I. (2022). Electrospun Cellulose Acetate Membranes Coated with Polypyrrole and Their Potential Application in the Recovery of Metals. *ACS Omega*. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.2C03129/ASSET/IMAGES/LARGE/AO2C03129_0009.JPG
- Castro Vega, A. O. (2016). *Extracción y caracterización estructural de un PHA, obtenido de residuos de cascaras de yuca y piña mediante procesos de fermentación; y su aplicación en la fabricación de fibras por electrospinning*. Universidad de Antioquia.
- Cataldo, E., Fucile, M., Manzi, D., Masini, C. M., Doni, S., & Mattii, G. B. (2023). Sustainable Soil Management: Effects of Clinoptilolite and Organic Compost Soil Application on Eco-Physiology, Quercetin, and Hydroxylated, Methoxylated Anthocyanins on *Vitis vinifera*. *Plants*, 12(4). <https://doi.org/10.3390/PLANTS12040708>
- Cavallo, M., Dosa, M., Porcaro, N. G., Bonino, F., Piumetti, M., & Crocella, V. (2023). Shaped natural and synthetic zeolites for CO₂ capture in a wide temperature range. *Journal of CO₂ Utilization*, 67, 102335. <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2022.102335>

Referencias

- Chen, C., Kim, J., & Ahn, W. S. (2014). CO₂ capture by amine-functionalized nanoporous materials: A review. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31(11), 1919–1934. <https://doi.org/10.1007/S11814-014-0257-2/METRICS>
- Chen, C., Pinar, M., & Stengos, T. (2020). Renewable energy consumption and economic growth nexus: Evidence from a threshold model. *Energy Policy*, 139, 111295. <https://doi.org/10.1016/J.ENPOL.2020.111295>
- Chen, K. (2021). *The Cooper Union for the Advancement of Science & Art Albert Nerken School of Engineering An Investigation into Electrospun Scaffolds Containing Ion-Exchange Resins for Direct Capture of CO₂ from Ambient Air*.
- Choi, C., Kadam, R. L., Gaikwad, S., Hwang, K. S., & Han, S. (2020a). Metal organic frameworks immobilized polyacrylonitrile fiber mats with polyethyleneimine impregnation for CO₂ capture. *Microporous and Mesoporous Materials*, 296(November 2019), 110006. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110006>
- Choi, C., Kadam, R. L., Gaikwad, S., Hwang, K. S., & Han, S. (2020b). Metal organic frameworks immobilized polyacrylonitrile fiber mats with polyethyleneimine impregnation for CO₂ capture. *Microporous and Mesoporous Materials*, 296(November 2019), 110006. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110006>
- Choi, C., Kadam, R. L., Gaikwad, S., Hwang, K. S., & Han, S. (2020c). Metal organic frameworks immobilized polyacrylonitrile fiber mats with polyethyleneimine impregnation for CO₂ capture. *Microporous and Mesoporous Materials*, 296, 110006. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2020.110006>

Referencias

- Chung, Y. G., Gómez-Gualdrón, D. A., Li, P., Leperi, K. T., Deria, P., Zhang, H., Vermeulen, N. A., Stoddart, J. F., You, F., Hupp, J. T., Farha, O. K., & Snurr, R. Q. (2016). In silico discovery of metal-organic frameworks for precombustion CO₂ capture using a genetic algorithm. *Science Advances*, 2(10). <https://doi.org/10.1126/sciadv.1600909>
- Correa, E., Moncada, M. E., Gutiérrez, O. D., Vargas, C. A., & Zapata, V. H. (2019). Characterization of polycaprolactone/rGO nanocomposite scaffolds obtained by electrospinning. *Materials Science and Engineering C*, 103(30), 109773. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.109773>
- Cui, Y., Chen, B., Xu, L., Chen, M., Wu, C. e., Qiu, J., Cheng, G., Wang, N., Xu, J., & Hu, X. (2023). CO₂ methanation over the Ni-based catalysts supported on the hollow ZSM-5 zeolites: Effects of the hollow structure and alkaline treatment. *Fuel*, 334, 126783. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2022.126783>
- da Rosa, A. V., & Ordóñez, J. C. (2022). Hydrogen Storage. *Fundamentals of Renewable Energy Processes*, 471–516. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816036-7.00022-1>
- Dai, Z., Lee, D. T., Shi, K., Wang, S., Barton, H. F., Zhu, J., Yan, J., Ke, Q., & Parsons, G. N. (2020). Fabrication of a freestanding metal organic framework predominant hollow fiber mat and its potential applications in gas separation and catalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(7), 3803–3813. <https://doi.org/10.1039/c9ta11701f>
- Daniel, Quintero., Lenis, Y., & Corredor, L. (2018). Desarrollo de un modelo de gasificación en equilibrio químico para evaluar el potencial energético del cuesco en plantas extractoras de aceite de palma en Colombia. *Inge CUC*, 14(2), 62–70.

Referencias

- Darío, O., & Diaz, B. (2023). *Selección de técnicas de gasificación de bagazo de caña panelera para la producción de energía térmica o eléctrica utilizando optimización de procesos.*
- Das, S., Mojumder, S., Saha, D., & Pal, M. (2022). Influence of major parameters on the sensing mechanism of semiconductor metal oxide based chemiresistive gas sensors: A review focused on personalized healthcare. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 352, 131066. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2021.131066>
- Davarpanah, E., Armandi, M., Hernández, S., Fino, D., Arletti, R., Bensaid, S., & Piumetti, M. (2020a). CO₂ capture on natural zeolite clinoptilolite: Effect of temperature and role of the adsorption sites. *Journal of Environmental Management*, 275(March). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111229>
- Davarpanah, E., Armandi, M., Hernández, S., Fino, D., Arletti, R., Bensaid, S., & Piumetti, M. (2020b). CO₂ capture on natural zeolite clinoptilolite: Effect of temperature and role of the adsorption sites. *Journal of Environmental Management*, 275, 111229. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2020.111229>
- De Carvalho Eufrásio Pinto, M., David Da Silva, D., Amorim Gomes, A. L., Leite, V. dos S. A., Fialho E Moraes, A. R., Ferreira de Novais, R., Tronto, J., & Pinto, F. G. (2019). Film based on magnesium impregnated biochar/cellulose acetate for phosphorus adsorption from aqueous solution. *RSC Advances*, 9(10), 5620–5627. <https://doi.org/10.1039/C8RA06655H>
- De Lima, R. C. F., Da, D., Oliveira, S., Pergher, S. B. C., Zubkova, N. V., & Djerdj, I. (2021). Interzeolitic Transformation of Clinoptilolite into GIS and LTA Zeolite. *Minerals 2021*, Vol. 11, Page 1313, 11(12), 1313. <https://doi.org/10.3390/MIN11121313>

Referencias

- Demikhova, N. R., Rubtsova, M. I., Kireev, G. A., Cherednichenko, K. A., Vinokurov, V. A., & Glotov, A. P. (2023). Micro-mesoporous catalysts based on ZSM-5 zeolite synthesized from natural clay nanotubes: Preparation and application in the isomerization of C-8 aromatic fraction. *Chemical Engineering Journal*, 453, 139581. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.139581>
- Departamento Nacional de planeación. (2022). *Plan Nacional de Desarrollo 2022-2026*. <https://www.dnp.gov.co/plan-nacional-desarrollo/pnd-2022-2026>
- Departamento Nacional de Planeación. (2022, February 25). *La Agenda 2030 en Colombia - Objetivos de Desarrollo Sostenible*. <https://www.ods.gov.co/es>
- Departamento Nacional de Planeación. (2023). Principales Metas PND 2023-2026. *Colombia Potencial de Vida*.
- Díaz Vásquez, E. J. (2023). *Evaluación de la Gasificación de Cascarilla de Arroz para optimizar la eficiencia energética de un molino de arroz*. <http://repositorio.unprg.edu.pe/handle/20.500.12893/12111>
- Dinda, S., Murge, P., & Paruchuri, B. C. (2019). A study on zeolite-based adsorbents for CO₂ capture. *Bull. Mater. Sci*, 42, 240. <https://doi.org/10.1007/s12034-019-1936-8>
- Diógenes, T. S., Santiago, R. G., Maia, D. A. S., Gonçalves, D. V., Azevedo, D. C. S., Lucena, S. M. P., & Bastos-Neto, M. (2022a). Experimental and theoretical assessment of CO₂ capture by adsorption on clinoptilolite. *Chemical Engineering Research and Design*, 177, 640–652. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.11.033>
- Diógenes, T. S., Santiago, R. G., Maia, D. A. S., Gonçalves, D. V., Azevedo, D. C. S., Lucena, S. M. P., & Bastos-Neto, M. (2022b). Experimental and theoretical assessment of CO₂ capture

Referencias

- by adsorption on clinoptilolite. *Chemical Engineering Research and Design*, 177, 640–652.
<https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2021.11.033>
- Dolanský, J., Demel, J., & Mosinger, J. (2019). Multifunctional polystyrene nanofiber membrane with bounded polyethyleneimine and NO photodonor: dark- and light-induced antibacterial effect and enhanced CO₂ adsorption. *Journal of Materials Science*, 54(3), 2740–2753.
<https://doi.org/10.1007/s10853-018-2982-0>
- Domínguez, S., Cifuentes, B., Bustamante, F., Cantillo, N. M., Barraza-Botet, C. L., & Cobo, M. (2022). On the Potential of Blue Hydrogen Production in Colombia: A Fossil Resource-Based Assessment for Low-Emission Hydrogen. *Sustainability* 2022, Vol. 14, Page 11436, 14(18), 11436. <https://doi.org/10.3390/SU141811436>
- Douna, I., Farrukh, S., Hussain, A., Salahuddin, Z., Noor, T., Pervaiz, E., Younas, M., & Fan, X. F. (2022). Experimental investigation of polysulfone modified cellulose acetate membrane for CO₂/H₂ gas separation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 39(1), 189–197.
<https://doi.org/10.1007/S11814-021-0900-7>
- Dura, A. M., Stefan, D. S., Chiriac, F. L., Trusca, R., Nicoara, A. I., & Stefan, M. (2023a). Clinoptilolite—A Sustainable Material for the Removal of Bisphenol A from Water. *Sustainability (Switzerland)*, 15(17). <https://doi.org/10.3390/SU151713253>
- Dura, A. M., Stefan, D. S., Chiriac, F. L., Trusca, R., Nicoara, A. I., & Stefan, M. (2023b). Clinoptilolite—A Sustainable Material for the Removal of Bisphenol A from Water. *Sustainability* 2023, Vol. 15, Page 13253, 15(17), 13253.
<https://doi.org/10.3390/SU151713253>

Referencias

- Eimontas, J., Striūgas, N., Abdelnaby, M. A., & Yousef, S. (2021). Catalytic Pyrolysis Kinetic Behavior and TG-FTIR-GC-MS Analysis of Metallized Food Packaging Plastics with Different Concentrations of ZSM-5 Zeolite Catalyst. *Polymers*, 13(5), 1–15. <https://doi.org/10.3390/POLYM13050702>
- Elbhnsawi, N. A., Elwakil, B. H., Hassanin, A. H., Shehata, N., Elshewemi, S. S., Hagar, M., & Olama, Z. A. (2023). Nano-Chitosan/Eucalyptus Oil/Cellulose Acetate Nanofibers: Manufacturing, Antibacterial and Wound Healing Activities. *Membranes*, 13(6), 604. <https://doi.org/10.3390/MEMBRANES13060604/S1>
- Elmaghraby, N. A., Omer, A. M., Kenawy, E. R., Gaber, M., & El Nemr, A. (2022a). Electrospun composites nanofibers from cellulose acetate/carbon black as efficient adsorbents for heavy and light machine oil from aquatic environment. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 19(7), 3013–3027. <https://doi.org/10.1007/s13738-022-02510-1>
- Elmaghraby, N. A., Omer, A. M., Kenawy, E. R., Gaber, M., & El Nemr, A. (2022b). Electrospun composites nanofibers from cellulose acetate/carbon black as efficient adsorbents for heavy and light machine oil from aquatic environment. *Journal of the Iranian Chemical Society* 2022 19:7, 19(7), 3013–3027. <https://doi.org/10.1007/S13738-022-02510-1>
- Elsabawy, K. M., & Fallatah, A. M. (2018). Fabrication of ultra-performance non-compact graphene/carbon hollow fibers/graphene stationary junction like membrane for CO₂-Capture. *Materials Chemistry and Physics*, 211, 264–269. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.02.042>

Referencias

- Eminoğlu, E. M., Beypinar, F., Kahraman, M. V., & Durmuş, A. (2015). Fabrication of photo-cross-linked polyethyleneimine-based barriers for CO₂ capture. *Polymers for Advanced Technologies*, 26(9), 1053–1058. <https://doi.org/10.1002/pat.3525>
- Energy Information Administration, U. (2040). *International Energy Outlook 2016*. www.eia.gov
- Erdoğan, B., & Ergürhan, O. (2024). Natural and pretreated Gördes clinoptilolite for ammonia removal: Effect of the exchangeable cations (Na⁺, K⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺). *Clay Minerals*, 1–42. <https://doi.org/10.1180/CLM.2024.5>
- Erney, S. A. E. S. P. W., & Bernal, E. (2018). *Caracterización energética basada en el estándar ISO 50001:2011 para la gestión eficiente de energía de la PTAP CENTENARIO propiedad de EMPOPASTO S.A. E.S.P.* <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/68962>
- Etxeberria-Benavides, M., Johnson, T., Cao, S., Zornoza, B., Coronas, J., Sanchez-Lainez, J., Sabetghadam, A., Liu, X., Andres-Garcia, E., Kapteijn, F., Gascon, J., & David, O. (2020). PBI mixed matrix hollow fiber membrane: Influence of ZIF-8 filler over H₂/CO₂ separation performance at high temperature and pressure. *Separation and Purification Technology*, 237, 116347. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2019.116347>
- Fan, L., Xue, M., Kang, Z., Li, H., & Qiu, S. (2012). Electrospinning technology applied in zeolitic imidazolate framework membrane synthesis. *Journal of Materials Chemistry*, 22(48), 25272–25276. <https://doi.org/10.1039/c2jm35401b>
- Faraldos, M., & Bahamonde, A. (2018). Multifunctional photocatalytic coatings for construction materials. In *Nanotechnology in Eco-efficient Construction: Materials, Processes and Applications* (pp. 557–589). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102641-0.00023-2>

Referencias

- Fateminia, Z., Chiniforoshan, H., & Ghafarinia, V. (2023). Novel Core/Shell Nylon 6,6/La-TMA MOF Electrospun Nanocomposite Membrane and CO₂ Capture Assessments of the Membrane and Pure La-TMA MOF. *ACS Omega*, 8(25), 22742–22751. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.3C01616/SUPPL_FILE/AO3C01616_SI_001.PDF
- Feng, J., Wang, D., Han, C., Yan, X., Cao, N., Lu, T., Wang, J., Wang, Z., & Han, L. (2024). Exploring the effect of polyacrylamide/graphene oxide composite hydrogel on the synthesis and application of ZSM-5 molecular sieves. *Microporous and Mesoporous Materials*, 367, 112996. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2024.112996>
- Fisher, J. C., Siriwardane, R. V., & Stevens, R. W. (2011). Zeolite-based process for CO₂ capture from high-pressure, moderate-temperature gas streams. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(24), 13962–13968. <https://doi.org/10.1021/ie201666g>
- FONDATION BNP PARIBAS. (2013). *Global Carbon Atlas*. <http://www.globalcarbonatlas.org/es/CO2-emissions>
- Fu, H., Gu, Y., Gao, T., Li, F., Gu, H., Ge, H., Liu, Y., Li, Z., Lin, H., & Cao, J. (2024). Green synthesis of ZSM-5 using silica fume and catalytic co-cracking of lignin and plastics for production of monocyclic aromatics. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 65, 92–105. <https://doi.org/10.1016/J.CJCHE.2023.07.006>
- Fujita, K., Akimoto, R., Suzuki, Y., Ogasawara, Y., Nakaiwa, M., & Matsuda, K. (2022). Evaluation of Economic Performance of CO₂ Separation Process Using Mixed Matrix Membrane. *Computer Aided Chemical Engineering*, 49, 265–270. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85159-6.50044-0>

Referencias

- Gabrielli, P., Charbonnier, F., Guidolin, A., & Mazzotti, M. (2020a). Enabling low-carbon hydrogen supply chains through use of biomass and carbon capture and storage: A Swiss case study. *Applied Energy*, 275. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2020.115245>
- Gabrielli, P., Charbonnier, F., Guidolin, A., & Mazzotti, M. (2020b). Enabling low-carbon hydrogen supply chains through use of biomass and carbon capture and storage: A Swiss case study. *Applied Energy*, 275(November 2019), 115245. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115245>
- Gabrienko, A. A., Arzumanov, S. S., Lashchinskaya, Z. N., Toktarev, A. V., Prosvirin, I. P., & Stepanov, A. G. (2023). n-Butane Transformation on In-Modified ZSM-5 Zeolite: A Case Study by ¹³C MAS NMR and FTIR Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*, 127(35), 17377–17388. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.3C04508/SUPPL_FILE/JP3C04508_SI_001.PDF
- Gaffney, O., & Steffen, W. (2017). The Anthropocene equation. *Anthropocene Review*, 4(1), 53–61. <https://doi.org/10.1177/2053019616688022>
- Gaikwad, R., Gaikwad, S., Kim, Y., & Han, S. (2021). Electrospun fiber mats with multistep seeded growth of UTSA-16 metal organic frameworks by microwave reaction with excellent CO₂ capture performance. *Microporous and Mesoporous Materials*, 323(April), 111233. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111233>
- Ghorbani, N., Halladj, R., Askari, S., & Yousefzadeh, M. (2024). Design and fabrication of the alumina nanofibers decorated with isolated ZSM-5 using electrospinning method: A novel catalyst for methanol conversion to light olefins. *Microporous and Mesoporous Materials*, 364, 112858. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2023.112858>

Referencias

- Giovanny, C., & Serna, S. (2022). *Identificación de etapas a optimizar en la gasificación de biomasa para producción de energía sostenible mediante la aplicación del análisis exergético de ciclo de vida (ELCA)*.
- Goel, S., & Agarwal, D. (2014). Carbon Dioxide. *Encyclopedia of Toxicology: Third Edition*, 675–677. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00269-4>
- González Celis, R., De Bogotá, U., & Lozano, J. T. (2020). *MATRIZ ENERGÉTICA MUNDIAL Y EL CAMBIO CLIMÁTICO: ESTADO ACTUAL AUTOR*.
- Grzeszczak, J., Wróblewska, A., Kiełbasa, K., Koren, Z. C., & Michalkiewicz, B. (2023). The Application of Clinoptilolite as the Green Catalyst in the Solvent-Free Oxidation of α -Pinene with Oxygen. *Sustainability* 2023, Vol. 15, Page 10381, 15(13), 10381. <https://doi.org/10.3390/SU151310381>
- Güngör, D., & Özen, S. (2021). Development and characterization of clinoptilolite-, mordenite-, and analcime-based geopolymers: A comparative study. *Case Studies in Construction Materials*, 15, e00576. <https://doi.org/10.1016/J.CSCM.2021.E00576>
- Han, L., Wang, R., Wang, P., Sha, Y., Zheng, A., Jiang, Q., Xin, M., Song, H., & Lin, W. (2023). Polycrystalline ZSM-5@Beta core–shell composites fabricated by a seed-directed approach: A catalyst to boosting light olefin production by ordered hierarchical cracking. *Fuel*, 341, 127688. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2023.127688>
- Hanif, A., Sun, M., Tao, Z., Liu, L., Tsang, D. C. W., Gu, Q., & Shang, J. (2019). Silica Supported MgO as An Adsorbent for Precombustion CO₂ Capture. *ACS Applied Nano Materials*, 2(10), 6565–6574. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01481>

Referencias

- Hansen, J., Ruedy, R., Sato, M., & Lo, K. (2010). Global surface temperature change. *Reviews of Geophysics*, 48(4). <https://doi.org/10.1029/2010RG000345/ABSTRACT>
- Harry Le B Gray, & Cyril J Staud. (1927). *Process of making chloroform-soluble cellulose acetate*. <https://patentimages.storage.googleapis.com/83/e8/b3/ce92928cf5a515/US1690632.pdf>
- Henao, W., Jaramillo, L. Y., López, D., Romero-Sáez, M., & Buitrago-Sierra, R. (2020a). Insights into the CO₂ capture over amine-functionalized mesoporous silica adsorbents derived from rice husk ash. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104362. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2020.104362>
- Henao, W., Jaramillo, L. Y., López, D., Romero-Sáez, M., & Buitrago-Sierra, R. (2020b). Insights into the CO₂ capture over amine-functionalized mesoporous silica adsorbents derived from rice husk ash. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104362. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104362>
- Heo, Y. J., Zhang, Y., Rhee, K. Y., & Park, S. J. (2019). Synthesis of PAN/PVDF nanofiber composites-based carbon adsorbents for CO₂ capture. *Composites Part B: Engineering*, 156(August 2018), 95–99. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.08.057>
- Hernández, M. Á., Hernández, G. I., Portillo, R. I., Velasco, M. de los Á., Santamaría-Juárez, J. D., Rubio, E., & Petranovskii, V. (2023). Influence of Chemical Pretreatment on the Adsorption of N₂ and O₂ in Ca-Clinoptilolite. *Separations 2023, Vol. 10, Page 130*, 10(2), 130. <https://doi.org/10.3390/SEPARATIONS10020130>
- Hernandez, M. A., Hernandez, G. I., Portillo, R., Rubio, E., Petranovskii, V., Alvarez, K. M., Velasco, M. de los A., Santamaría, J. D., Tornero, M., & Paniagua, L. A. (2023). CO₂ Adsorption on Natural Zeolites from Puebla, México, by Inverse Gas Chromatography.

Referencias

- Separations* 2023, Vol. 10, Page 238, 10(4), 238.
<https://doi.org/10.3390/SEPARATIONS10040238>
- Hernández, M. A., Rojas, F., & Pérez, G. (2010). Comparación de la capacidad de adsorción de CO₂ en clinoptilolitas naturales y tratadas químicamente. *Superficies y Vacío*, 23, 67–72.
- Holtzapple, M. T. (2003). CELLULOSE. *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, 998–1007.
<https://doi.org/10.1016/B0-12-227055-X/00185-1>
- Hosseini, S. E. (2023). Hydrogen storage and delivery challenges. *Fundamentals of Hydrogen Production and Utilization in Fuel Cell Systems*, 237–254. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-88671-0.00003-6>
- Hou, W., Cheng, J., Yang, C., Liu, N., & Zhou, J. (2023). In-situ synthesis of [Ni(tzba)_{0.5}(F)(bpy)] membrane with high H₂ permeability through ultramicropores and selective CO₂ adsorption with strong affinity of uncoordinated N-Ni-F– active sites. *Separation and Purification Technology*, 306, 122629. <https://doi.org/10.1016/J.SEP PUR.2022.122629>
- Huang, C. L., Wang, P. Y., & Li, Y. Y. (2020). Fabrication of electrospun CO₂ adsorption membrane for zinc-air battery application. *Chemical Engineering Journal*, 395(November 2019), 125031. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125031>
- Huang, H., & Dean, D. (2020). 3-D printed porous cellulose acetate tissue scaffolds for additive manufacturing. *Additive Manufacturing*, 31, 100927.
<https://doi.org/10.1016/J.ADDMA.2019.100927>
- Huang, Y., & Liu, S. (2020). Efficiency evaluation of a sustainable hydrogen production scheme based on super efficiency SBM model. *Journal of Cleaner Production*, 256.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120447>

Referencias

- Inagaki, M., Itoi, H., & Kang, F. (2022). Porous carbons for environment remediation. *Porous Carbons*, 541–802. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822115-0.00004-X>
- International Centre for Diffraction Data. (2018). *Name and formula Crystallographic parameters*.
- International Centre for Diffraction Data (ICDD). (2018). *Name and formula Crystallographic parameters*.
- International Energy Agency. (2021). *Colombia - Countries & Regions - IEA*.
- IPCC. (2015). *Cambio Climático 2014-Informe Síntesis IPCC*.
- Iqbal, N., Wang, X., Ahmed Babar, A., Yu, J., & Ding, B. (2016). Highly flexible NiCo₂O₄/CNTs doped carbon nanofibers for CO₂ adsorption and supercapacitor electrodes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 476, 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.05.010>
- Iqbal, N., Wang, X., Ge, J., Yu, J., Kim, H. Y., Al-Deyab, S. S., El-Newehy, M., & Ding, B. (2016). Cobalt oxide nanoparticles embedded in flexible carbon nanofibers: Attractive material for supercapacitor electrodes and CO₂ adsorption. *RSC Advances*, 6(57), 52171–52179. <https://doi.org/10.1039/c6ra06077c>
- Irina Schneider, and, Stanimirova, T., Karadjova, I., Kliment Ohridski, S., & Bouchier Blvd, J. (2023). Efficiency of Modified Natural Clinoptilolite Tuff for As(III) and As(V) Uptake from Model Polluted Water. *Processes* 2023, Vol. 11, Page 3211, 11(11), 3211. <https://doi.org/10.3390/PR11113211>
- Islam, M. S., & Mohr, B. J. (2023). Long-term properties and microstructural characterization of natural clinoptilolite zeolite-based cementitious materials. *Innovative Infrastructure Solutions*, 8(12), 1–22. <https://doi.org/10.1007/S41062-023-01278-4/FIGURES/19>

Referencias

- Ivie, M. A., Irvin, N., Hirata, T., Nagayasu, H., Kamijo, T., Kubota, Y., Tsujiuchi, T., Yonekawa, T., & Wood, P. (2013). Project Status and Research Plans of 500 TPD CO₂ Capture and Sequestration Demonstration at Alabama Power's Plant Barry. *Energy Procedia*, 37, 6335–6347. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2013.06.563>
- Janakiram, S., Santinelli, F., Costi, R., Lindbråthen, A., Nardelli, G. M., Milkowski, K., Ansaloni, L., & Deng, L. (2021). Field trial of hollow fiber modules of hybrid facilitated transport membranes for flue gas CO₂ capture in cement industry. *Chemical Engineering Journal*, 413(July), 127405. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127405>
- Jaroniec, M., Kruk, M., & Sayari, A. (1998). Adsorption methods for characterization of surface and structural properties of mesoporous molecular sieves. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 117(100), 325–332. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(98\)81008-2](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(98)81008-2)
- Jedli, H., Almoneef, M. M., Mbarek, M., Jbara, A., & Slimi, K. (2022). Adsorption of CO₂ onto zeolite ZSM-5: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Fuel*, 321, 124097. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2022.124097>
- Jehng, J. M., Wachs, I. E., & Ford, M. (2023). Temperature-Programmed (TP) Techniques. *Springer Handbooks*, 1005–1029. https://doi.org/10.1007/978-3-031-07125-6_45/COVER
- Jeong, D., Jie, W., Adelodun, A. A., Kim, S., & Jo, Y. (2019). Electrospun melamine-blended activated carbon nanofibers for enhanced control of indoor CO₂. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(28), 3–10. <https://doi.org/10.1002/app.47747>
- Ji, S. H., & Yun, J. S. (2022). Highly Porous-Cellulose-Acetate-Nanofiber Filters Fabricated by Nonsolvent-Induced Phase Separation during Electrospinning for PM_{2.5} Capture. *Nanomaterials 2022, Vol. 12, Page 404*, 12(3), 404. <https://doi.org/10.3390/NANO12030404>

Referencias

- Jiamjirangkul, P., Inprasit, T., Intasanta, V., & Pangon, A. (2020). Metal organic framework-integrated chitosan/poly(vinyl alcohol) (PVA) nanofibrous membrane hybrids from green process for selective CO₂ capture and filtration. *Chemical Engineering Science*, 221, 115650. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115650>
- Jiang, L., Huang, X., Tian, C., Zhong, Y., Yan, M., Miao, C., Wu, T., & Zhou, X. (2023). Preparation and Characterization of Porous Cellulose Acetate Nanofiber Hydrogels. *Gels*, 9(6), 484. <https://doi.org/10.3390/gels9060484>
- Jin, F., Wang, J., Song, H., Quan, Z., Liu, Q., Yan, Y., Kang, M., liu, H., & Wang, X. (2023). Efficient methoxycarbonylation of diisobutylene over functionalized ZSM-5 supported cobalt complex catalysts. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(8), 104907. <https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2023.104907>
- Jin, R., Ma, K., Chen, Z., Tang, Z., Hu, H., Wang, J., Zhang, Z., Dai, C., & Ma, X. (2023a). Effect of CO₂ on the catalytic performance of Zn/ZSM-5 towards the conversion of methanol to aromatics. *Fuel*, 332, 126247. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2022.126247>
- Jin, R., Ma, K., Chen, Z., Tang, Z., Hu, H., Wang, J., Zhang, Z., Dai, C., & Ma, X. (2023b). Effect of CO₂ on the catalytic performance of Zn/ZSM-5 towards the conversion of methanol to aromatics. *Fuel*, 332, 126247. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2022.126247>
- Jin, X., Fu, J., Yu, P., & Luo, D. (2023). Characterization and properties of manganese oxide film coated clinoptilolite as filter material in fixed-bed columns for removal of Mn(II) from aqueous solution. *Scientific Reports* 2023 13:1, 13(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-44611-8>

Referencias

- Kadja, G. T. M., Azhari, N. J., Apriadi, F., Novita, T. H., Safira, I. R., & Rasrendra, C. B. (2023). Low-temperature synthesis of three-pore system hierarchical ZSM-5 zeolite for converting palm oil to high octane green gasoline. *Microporous and Mesoporous Materials*, *360*, 112731. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2023.112731>
- Kafil, V., & Omid, Y. (2011). Cytotoxic impacts of linear and branched polyethylenimine nanostructures in A431 cells. *BioImpacts*, *1*(1), 23–30. <https://doi.org/10.5681/BI.2011.004>
- Kalantarifard, A., Ghavaminejad, A., & Yang, G. S. (2017). High CO₂ adsorption on improved ZSM-5 zeolite porous structure modified with ethylenediamine and desorption characteristics with microwave. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, *19*(1), 394–405. <https://doi.org/10.1007/s10163-015-0436-1>
- Kamal, H., Abd-Elrahim, F. M., & Lotfy, S. (2014). Characterization and some properties of cellulose acetate-co-polyethylene oxide blends prepared by the use of gamma irradiation. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, *7*(2), 146–153. <https://doi.org/10.1016/J.JRRAS.2014.01.003>
- Karimi, M., Habibzadeh, M., Rostamizadeh, K., Khatamian, M., & Divband, B. (2019). Preparation and characterization of nanocomposites based on different zeolite frameworks as carriers for anticancer drug: zeolite Y versus ZSM-5. *Polymer Bulletin*, *76*(5), 2233–2252. <https://doi.org/10.1007/S00289-018-2472-1>
- Kaur, G., Grewal, J., Jyoti, K., Jain, U. K., Chandra, R., & Madan, J. (2018). Oral controlled and sustained drug delivery systems: Concepts, advances, preclinical, and clinical status. *Drug Targeting and Stimuli Sensitive Drug Delivery Systems*, 567–626. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813689-8.00015-X>

Referencias

- Khan, M. U., Lee, J. T. E., Bashir, M. A., Dissanayake, P. D., Ok, Y. S., Tong, Y. W., Shariati, M. A., Wu, S., & Ahring, B. K. (2021). Current status of biogas upgrading for direct biomethane use: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 149(June), 111343. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111343>
- Kim, S., & Lee, Y. M. (2013). High performance polymer membranes for CO₂ separation. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2(2), 238–244. <https://doi.org/10.1016/J.COCHE.2013.03.006>
- Kong, F., Rim, G., Priyadarshini, P., Song, M. G., Realf, M. J., Lively, R. P., & Jones, C. W. (2023). Dynamic study of direct CO₂ capture from indoor air using poly(ethylenimine)-impregnated fiber sorbents. *Sustainable Energy & Fuels*, 7(18), 4461–4473. <https://doi.org/10.1039/D3SE00618B>
- Kramar, A., Luxbacher, T., & González-Benito, J. (2023). Solution blow co-spinning of cellulose acetate with poly(ethylene oxide). Structure, morphology, and properties of nanofibers. *Carbohydrate Polymers*, 320, 121225. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2023.121225>
- Kumar, V., Wen, D., & Mahato, R. I. (2017). 4.28 Non-Viral Delivery of Nucleic Acid Complexes. *Comprehensive Biomaterials II*, 506–526. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09287-0>
- Lashchinskaya, Z. N., Gabrienko, A. A., & Stepanov, A. G. (2023). Propene transformation on Cu-modified ZSM-5 zeolite: Aromatization and oxidation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 350, 112448. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2023.112448>
- Lenis-Rodas, Y. A., Maag, G., de Oliveira, C. E. L., Corredor, L. A., & Sanjuán, M. E. (2021). Biomass gasification under external heating and using steam as a gasifying agent: Numerical

Referencias

- analysis. *Revista Facultad de Ingeniería*, 98, 78–82.
<https://doi.org/10.17533/udea.redin.20200475>
- Leung, S., Barrington, S., Wan, Y., Zhao, X., & El-Husseini, B. (2007). Zeolite (clinoptilolite) as feed additive to reduce manure mineral content. *Bioresource Technology*, 98(17), 3309–3316. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2006.07.010>
- Ley 1715 de 13 Mayo 2014, 2014 (2014).
- Ley 2099 10 Jul 2021 (2021).
- Li, Q., Guo, J., Xu, D., Guo, J., Ou, X., Hu, Y., Qi, H., & Yan, F. (2018). Electrospun N-Doped Porous Carbon Nanofibers Incorporated with NiO Nanoparticles as Free-Standing Film Electrodes for High-Performance Supercapacitors and CO₂ Capture. *Small*, 14(15), 1–12. <https://doi.org/10.1002/sml.201704203>
- Li, R., Lu, Y., Xiao, G., Hu, Z., Zhao, H., Zhu, J., & Liu, Z. (2023). Activated carbon nanofibers derived from polyimides containing aryl imidazole and hydroxyl groups for high-performance supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 573, 233113. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2023.233113>
- Lin, Y. F., Ye, Q., Hsu, S. H., & Chung, T. W. (2016). Reusable fluorocarbon-modified electrospun PDMS/PVDF nanofibrous membranes with excellent CO₂ absorption performance. *Chemical Engineering Journal*, 284, 888–895. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.063>
- Lin, Z., Wei, J., Geng, L., Mei, D., & Liao, L. (2016). Composites ZSM-5/KIT-6 Synthesized Via Assembly Modification Procedure and Mechanical Grinding Procedure, Respectively, and Their Application to CO₂ Adsorption. *Water, Air, and Soil Pollution*, 228(11), 1–14. <https://doi.org/10.1007/S11270-017-3599-7/TABLES/3>

Referencias

- Lin, Z., Wei, J., Geng, L., Mei, D., & Liao, L. (2018). An Amine Double Functionalized Composite Strategy for CO₂ Adsorbent Preparation using a ZSM-5/KIT-6 Composite as a Support. *Energy Technology*, 6(9), 1618–1626. <https://doi.org/10.1002/ente.201700780>
- Liu, K. G., Bigdeli, F., Panjehpour, A., Hwa Jhung, S., Al Lawati, H. A. J., & Morsali, A. (2023). Potential applications of MOF composites as selective membranes for separation of gases. *Coordination Chemistry Reviews*, 496, 215413. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2023.215413>
- Liu, Q., Fang, Y., Miao, C., Liao, Z., Lu, J., Li, J., Wu, X., & Nulahong, A. (2023a). Preparation of ZSM-5 molecular sieve modified by kaolin and its CO₂ adsorption performance investigation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 360, 112678. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2023.112678>
- Liu, Q., Fang, Y., Miao, C., Liao, Z., Lu, J., Li, J., Wu, X., & Nulahong, A. (2023b). Preparation of ZSM-5 molecular sieve modified by kaolin and its CO₂ adsorption performance investigation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 360, 112678. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2023.112678>
- Liu, Y., Qiu, X., Fan, Y., Zhou, S., Wang, H., Zhu, X., Wang, Z., & Yan, C. (2023). From natural clinoptilolite to hierarchical designed porous geopolymer-zeolite monoliths: Synthesis, characterization and formation mechanism. *Construction and Building Materials*, 408, 133718. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.133718>
- Long, Y. Z., Yan, X., Wang, X. X., Zhang, J., & Yu, M. (2018). Electrospinning: The Setup and Procedure. In *Electrospinning: Nanofabrication and Applications*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51270-1.00002-9>

Referencias

- Ma, C., Lu, T., Shao, J., Huang, J., Hu, X., & Wang, L. (2021). Biomass derived nitrogen and sulfur co-doped porous carbons for efficient CO₂ adsorption. *Separation and Purification Technology*, 281(September 2021), 119899. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119899>
- Macías Naranjo, R. J., Chejne Janna, F., Montoya Arbeláez, J. I., & Blanco Leal, A. (2014). Gasificación de bagazo de caña y carbón en planta piloto. *Revista Mutis*, 4(1), 24–32. <https://doi.org/10.21789/22561498.907>
- Maqsood, K., Ali, A., Nasir, R., Abdulrahman, A., Mahfouz, A. Bin, Ahmed, A., Shariff, A. B. M., Ganguly, S., Mubashir, M., & Show, P. L. (2021). Experimental and simulation study on high-pressure V-L-S cryogenic hybrid network for CO₂ capture from highly sour natural gas. *Process Safety and Environmental Protection*, 150, 36–50. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.03.051>
- Maqsood, K., Ali, A., Shariff, A. B. M., & Ganguly, S. (2017). Process intensification using mixed sequential and integrated hybrid cryogenic distillation network for purification of high CO₂ natural gas. *Chemical Engineering Research and Design*, 117, 414–438. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.10.011>
- Marantos, I., Christidis, G. G., & Ulmanu, M. (2012). Zeolite formation and deposits. In *Handbook of Natural Zeolites* (pp. 28–51). Bentham Science Publishers Ltd. <https://doi.org/10.2174/978160805261511201010028>
- Marin, L., Dragoi, B., Olaru, N., Perju, E., Coroaba, A., Doroftei, F., Scavia, G., Destri, S., Zappia, S., & Porzio, W. (2019). Nanoporous furfuryl-imine-chitosan fibers as a new pathway towards eco-materials for CO₂ adsorption. *European Polymer Journal*, 120(July), 109214. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.109214>

Referencias

- Marín Muños, L. M. (2016). *Evaluación de propiedades térmicas de nanocompuestos de matriz poliolefínica con sílices mesoporosas*. Instituto Tecnológico Metropolitano.
- Marquez Lasso, I. (2012). *Gasificación por lecho fijo de la fibra obtenida en el proceso de extracción del aceite de palma Africana*. Universidad de los Andes.
- Martín, C. F., García, S., Beneroso, D., Pis, J. J., Rubiera, F., & Pevida, C. (2012). Precombustion CO₂ capture by means of phenol-formaldehyde resin-derived carbons: From equilibrium to dynamic conditions. *Separation and Purification Technology*, 98, 531–538. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.03.017>
- Matulevičius, J., Kliučininkas, L., & Martuzevičius, D. (2014). Electrospinning of cellulose acetate fibers from a ternary solvent system. *Chemija*, 25(2), 125–129.
- Maziz, A., Chouat, N., Bensafi, B., & Djafri, F. (2023). dTG and FTIR investigation of methanol behavior adsorbed within MFI-type zeolites. *Journal of Porous Materials*, 30(4), 1403–1415. <https://doi.org/10.1007/S10934-023-01431-5/FIGURES/10>
- Mei, D., & Lercher, J. A. (2017). Mechanistic insights into aqueous phase propanol dehydration in H-ZSM-5 zeolite. *AIChE Journal*, 63(1), 172–184. <https://doi.org/10.1002/aic.15517>
- Mejía Suaza, M. L., Cuesta Castro, D. P., Galeano, M. N., Escobar Mora, N. J., Galeano Upegui, B. J., Hoyos Palacio, L. M., Zapata Giraldo, J., Ortiz Trujillo, I. C., & Botero Palacio, L. E. (2019). Protocolos para caracterización de no tejidos conformados por nanofibras. In *Protocolos para caracterización de no tejidos conformados por nanofibras*. <https://doi.org/10.18566/978-958-764-753-2>

Referencias

- Mello, M. R., Phanon, D., Silveira, G. Q., Llewellyn, P. L., & Ronconi, C. M. (2009). Amine-modified MCM-41 mesoporous silica for carbon dioxide capture. *Microporous and Mesoporous Materials*, 143(1), 174–179. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2011.02.022>
- Mesa, D., & Lotero, M. (2021). *Misión de Transformación Energética*. 1–41.
- Mfoumou, C. M., Ngoye, F., Tonda-Mikiela, P., Evoung, F. E., Bi-Ndong, L. B., Belin, T., Mignard, S., Mfoumou, C. M., Ngoye, F., Tonda-Mikiela, P., Evoung, F. E., Bi-Ndong, L. B., Belin, T., & Mignard, S. (2023). Study of the Temperature-Programmed Desorption of Carbon Dioxide (CO₂) on Zeolites X Modified with Bivalent Cations. *Journal of Environmental Protection*, 14(1), 66–82. <https://doi.org/10.4236/JEP.2023.141005>
- Minambiente. (2021, June 24). *Colombia inicia acciones para la gestión sostenible de la biomasa residual | Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible*. <https://www.minambiente.gov.co/index.php/noticias/5170-colombia-inicia-acciones-para-la-gestion-sostenible-de-la-biomasa-residual>
- Minenergía. (2021). *Hoja De Ruta Del Hidrógeno En colombia*.
- Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. (2021). *CADENA DE PLÁTANO*.
- Ministerio de Minas y Energía, C., & Banco interamericano de Desarrollo, B. (2021). *Transición energética: un legado para el presente y el futuro de Colombia Iván Duque Márquez Presidente de la República*. 128. www.laimprentaeditores.com
- Ministerio de minas y energía Colombia. (2011). *Atlas del Potencial Eenergético de la Biomasa Residual en Colombia*.

Referencias

- Ministerio de Minas y Energía Colombia. (2015). Plan Energetico Nacional Colombia: Ideario Energético 2050. In *Unidad de Planeación Minero Energética, Republica de Colombia*. http://www.upme.gov.co/Docs/PEN/PEN_IdearioEnergetico2050.pdf
- Ministerio de Minas y Energía Colombia. (2020). *Hoja de ruta del hidrógeno en Colombia*.
- Mo, J., Hu, D., Liu, X., Sun, Y., Li, X., Wang, C., Chai, B., Ding, D., Yan, J., & Sun, L. (2022). Eco-friendly ZIF-67/rice straw-derived cellulose acetate electrospun nanofiber mats for efficient CO₂ capturing and selectivity removal of methyl orange dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(6). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108989>
- Mofarrah, M., Jafari-Gharabaghloou, D., Dadashpour, M., & Zarghami, N. (2023). Fabricating ZSM-5 zeolite/ polycaprolactone nano-fibers co-loaded with dexamethasone and ascorbic acid: Potential application in osteogenic differentiation of human adipose-derived stem cells. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 79, 103999. <https://doi.org/10.1016/J.JDDST.2022.103999>
- Mohamed, M. A., Jaafar, J., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., & Rahman, M. A. (2017). Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. In *Membrane Characterization* (pp. 3–29). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00001-2>
- Mohammadi Nouroddinvand, V., & Heidari, A. (2021). Experimental study of CO₂ absorption with MEA solution in a novel Arc-RPB. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 165(April). <https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108450>
- Mohammadzadeh Kakhki, R., Zirjanizadeh, S., & Mohammadpoor, M. (2023). A review of clinoptilolite, its photocatalytic, chemical activity, structure and properties: in time of artificial

Referencias

- intelligence. In *Journal of Materials Science*. Springer. <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08643-9>
- Mohr-Weidenfeller, L., Kleinholz, C., Müller, B., Gropp, S., Günther-Müller, S., Fischer, M., Müller, J., & Strehle, S. (2022). Thermal analysis of the ceramic material and evaluation of the bonding behavior of silicon-ceramic composite substrates. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 32(10), 105004. <https://doi.org/10.1088/1361-6439/AC8686>
- Mollahosseini, A., Rastegari, M., & Panahi-Dehghan, M. (2022). Electrospun Polyacrylonitrile/Clinoptilolite Coating for SPME of PAHs from Water Samples. *Journal of Chromatographic Science*, 60(4), 401–407. <https://doi.org/10.1093/chromsci/bmab082>
- Montes-Luna A. de J., Fuentes-López N. C., Perera-Mercado Y. A, Pérez-Camacho O., Castruita-de León G., García-Rodríguez S. P., & García-Zamora M. (2015). Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca²⁺ por distintos métodos físico-químicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases. *Superficies y Vacío*.
- Mostafavi, F., Tahsildoost, M., & Zomorodian, Z. S. (2021). Energy efficiency and carbon emission in high-rise buildings: A review (2005-2020). *Building and Environment*, 206(September). <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2021.108329>
- Mukhtar, A., Saqib, S., Mellon, N. B., Babar, M., Rafiq, S., Ullah, S., Bustam, M. A., Al-Sehemi, A. G., Muhammad, N., & Chawla, M. (2020). CO₂ capturing, thermo-kinetic principles, synthesis and amine functionalization of covalent organic polymers for CO₂ separation from natural gas: A review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 77(November 2019), 103203. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103203>

Referencias

- Mukhtar, A., Ullah, S., Inayat, A., Saqib, S., Mellon, N. B., Assiri, M. A., Al-Sehemi, A. G., Khan Niazi, M. B., Jahan, Z., Bustam, M. A., & Ibrahim, M. (2021). Synthesis-structure-property relationship of nitrogen-doped porous covalent triazine frameworks for pre-combustion CO₂ capture. *Energy*, 216, 119230. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119230>
- Muthukrishnan, L. (2022). An overview on electrospinning and its advancement toward hard and soft tissue engineering applications. *Colloid and Polymer Science* 2022 300:8, 300(8), 875–901. <https://doi.org/10.1007/S00396-022-04997-9>
- Nandi, S., De Luna, P., Daff, T. D., Rother, J., Liu, M., Buchanan, W., Hawari, A. I., Woo, T. K., & Vaidhyanathan, R. (2015). A single-ligand ultra-microporous MOF for precombustion CO₂ capture and hydrogen purification. *Science Advances*, 1(11), 1–10. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1500421>
- Naragund, V. S., & Panda, P. K. (2020). Electrospinning of cellulose acetate nanofiber membrane using methyl ethyl ketone and N, N-Dimethylacetamide as solvents. *Materials Chemistry and Physics*, 240, 122147. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2019.122147>
- NASA. (2023). *Dióxido de carbono | Signos vitales - Cambio climático: signos vitales del planeta*. <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/>
- Nerem, R. S., Beckley, B. D., Fasullo, J. T., Hamlington, B. D., Masters, D., & Mitchum, G. T. (2018). Climate-change-driven accelerated sea-level rise detected in the altimeter era. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 115(9), 2022–2025. <https://doi.org/10.1073/PNAS.1717312115>

Referencias

- Nguyen, D. K., Dinh, V. P., Dang, N. T., Khan, D. T., Hung, N. T., & Thi Tran, N. H. (2023). Effects of aging and hydrothermal treatment on the crystallization of ZSM-5 zeolite synthesis from bentonite. *RSC Advances*, *13*(30), 20565–20574. <https://doi.org/10.1039/D3RA02552G>
- Nguyen, L. L., Xuan, T. D., Van Chung, C., Nguyen, L. P., Phuong, N. T., Hue, P. T., Hue, N. T. N., Van Tiep, N., Trung, N. V. M., Drozdziel, A., Turek, M., Pyszniak, K., Kiet, H. A. T., Nguyen, H. D., Pham, T. P. T., Anh, N. N., Chien, N. C., Nguyen, T. T. H., Hung, N. Q., & Tuyen, L. A. (2024). Solid-state crystallization, oxygen-vacancy rich mesopores and stable triad-silanol nests in ZSM-5 catalyst induced by electron-beam irradiation and calcination. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, *9*(1), 100646. <https://doi.org/10.1016/J.JSAMD.2023.100646>
- Ni, R., Xu, H., Ma, J., Lu, Q., Hu, Y., Huang, C., Ke, Q., & Zhao, Y. (2022). Zeolite imidazole framework-8(ZIF-8) decorated keratin-based air filters with formaldehyde removal and photocatalytic disinfection performance. *Materials Today Chemistry*, *23*, 100689. <https://doi.org/10.1016/J.MTCHEM.2021.100689>
- Nikolov, A., & Rostovsky, I. (2017). *Sodium-silicate geopolymers based on natural zeolite-clinoptilolite Natural and calcined zeolite (metazeolite) based geopolymers View project MYCELIUM COMPOSITES-NEW ECOLOGICAL BUILDING MATERIALS View project SODIUM-SILICATE GEOPOLYMERS BASED ON NATURAL ZEOLITE-CLINOPTILOLITE*. <https://www.researchgate.net/publication/322231436>
- Nimkar, S. H., Agrawal, S. P., & Kondawar, S. B. (2015). Fabrication of Electrospun Nanofibers of Titanium Dioxide Intercalated Polyaniline Nanocomposites for CO₂ Gas Sensor. *Procedia Materials Science*, *10*(Cnt 2014), 572–579. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.06.008>

Referencias

- Noorani, N., Mehrdad, A., & Ahadzadeh, I. (2021). CO₂ absorption in amino acid-based ionic liquids: Experimental and theoretical studies. *Fluid Phase Equilibria*, *547*, 113185. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.113185>
- Numviyimana, C., Warchoń, J., Ligas, B., & Chojnacka, K. (2021). Nutrients Recovery from Dairy Wastewater by Struvite Precipitation Combined with Ammonium Sorption on Clinoptilolite. *Materials* *2021*, Vol. 14, Page 5822, *14*(19), 5822. <https://doi.org/10.3390/MA14195822>
- Oh, J., Choi, Y., Shin, J., Kim, K., & Lee, J. K. (2023). Synergistic shape selectivity of H-Beta and H-ZSM-5 for Xylene-rich BTX production by hydrocracking of heavy-aromatic compounds. *Fuel Processing Technology*, *249*, 107856. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2023.107856>
- Oidal, D. G., Topuz, F., Holtzl, T., & Szekely, G. (2023). Green Electrospinning of Biodegradable Cellulose Acetate Nanofibrous Membranes with Tunable Porosity. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, *11*(3), 994–1005. https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.2C05676/SUPPL_FILE/SC2C05676_SI_001.PDF
- Olivieri, L., Roso, M., De Angelis, M. G., & Lorenzetti, A. (2018). Evaluation of electrospun nanofibrous mats as materials for CO₂ capture: A feasibility study on functionalized poly(acrylonitrile) (PAN). *Journal of Membrane Science*, *546*(October 2017), 128–138. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.10.019>
- Oloye, O., Eterigho-Ikelegbe, O., & Daramola, M. O. (2020). Synthesis and evaluation of a nanocomposite hydroxy sodalite/ceramic (HS/ceramic) membrane for pre-combustion CO₂ capture: Characterization and permeation test during CO₂/H₂ separation. *Materials Science for Energy Technologies*, *3*, 225–231. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.10.005>

Referencias

- Omidvar, M., Nguyen, H., Liang Huang, Doherty, C. M., Hill, A. J., Stafford, C. M., Feng, X., Swihart, M. T., & Lin, H. (2019). Unexpectedly Strong Size-Sieving Ability in Carbonized Polybenzimidazole for Membrane H₂/CO₂ Separation. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11(50), 47365–47372. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.9B16966>
- ONU. (2017). *Energía asequible y no contaminante*.
- ONU. (2018). Acción por el clima. In *Sustainable development goals*.
- ONU. (2020). *Producción y consumo responsables* (pp. 46–47). <https://doi.org/10.18356/ed22134f-es>
- Orasugh, J. T., Ghosh, S. K., & Chattopadhyay, D. (2020). Nanofiber-reinforced biocomposites. In *Fiber-Reinforced Nanocomposites: Fundamentals and Applications* (pp. 199–233). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819904-6.00010-4>
- Orozco, L. M., Mejía, J. A., Cardona, S. M., Pérez-Rodríguez, C. P., Orozco, L. M., Mejía, J. A., Cardona, S. M., & Pérez-Rodríguez, C. P. (2023). Gasificación con aire de hojas y tallo de palma de aceite y determinación de su potencial para la generación de energía eléctrica. *Información Tecnológica*, 34(3), 57–68. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642023000300057>
- Ortegon, D., Rojas, J., Meza, J., Diaz, E., & Roa, M. (2021). Characterization of the clinoptilolite zeolite and its potential application as the basis of a filtering system for the oil industry. *Journal of Physics: Conference Series*, 2046(1), 0–4. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2046/1/012044>
- Othman, F. E. C., Yusof, N., Samitsu, S., Abdullah, N., Hamid, M. F., Nagai, K., Abidin, M. N. Z., Azali, M. A., Ismail, A. F., Jaafar, J., Aziz, F., & Salleh, W. N. W. (2021). Activated carbon nanofibers incorporated metal oxides for CO₂adsorption: Effects of different type of metal

Referencias

- oxides. *Journal of CO2 Utilization*, 45(November 2020), 101434. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101434>
- Pabiś-Mazgaj, E., Gawenda, T., Pichniarczyk, P., & Stempkowska, A. (2021). Mineral Composition and Structural Characterization of the Clinoptilolite Powders Obtained from Zeolite-Rich Tuffs. *Minerals* 2021, Vol. 11, Page 1030, 11(10), 1030. <https://doi.org/10.3390/MIN11101030>
- Palchoudhury, S., Baalousha, M., & Lead, J. R. (2015). Methods for Measuring Concentration (Mass, Surface Area and Number) of Nanomaterials. In *Frontiers of Nanoscience* (Vol. 8, pp. 153–181). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099948-7.00005-1>
- Palomo, J., Rodríguez-Cano, M. A., Berrueto-García, J., Rodríguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2022). Efficient methanol dehydration to DME and light hydrocarbons by submicrometric ZrO₂-ZSM-5 fibrillar catalysts with a shell-like structure. *Fuel*, 315, 123283. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2022.123283>
- Panda, D., Kumar, E. A., & Singh, S. K. (2019). Amine Modification of Binder-Containing Zeolite 4A Bodies for Post-Combustion CO₂ Capture [Research-article]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58(13), 5301–5313. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03958>
- Parameshwaran, R., Sari, A., Jalaiah, N., & Karunakaran, R. (2018). Applications of Thermal Analysis to the Study of Phase-Change Materials. In *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry* (Vol. 6, pp. 519–572). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64062-8.00005-X>
- Park, J., Kang, R. H., & Lee, J. W. (2017). Efficient pressure swing adsorption for improving H₂ recovery in precombustion CO₂ capture. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34(6), 1763–1773. <https://doi.org/10.1007/s11814-017-0080-7>

Referencias

- Patiño Martínez, P. E. (2014). *Biomasa: estudio de factibilidad para implementar un sistema de generación de energía a partir de residuos vegetales*. Universidad de Santander.
- Pavelić, S. K., Medica, J. S., Gumbarević, D., Filošević, A., Pržulj, N., & Pavelić, K. (2018a). Critical review on zeolite clinoptilolite safety and medical applications in vivo. In *Frontiers in Pharmacology* (Vol. 9, Issue NOV). Frontiers Media S.A. <https://doi.org/10.3389/fphar.2018.01350>
- Pavelić, S. K., Medica, J. S., Gumbarević, D., Filošević, A., Pržulj, N., & Pavelić, K. (2018b). Critical review on zeolite clinoptilolite safety and medical applications in vivo. *Frontiers in Pharmacology*, 9(NOV), 409213. <https://doi.org/10.3389/FPHAR.2018.01350/BIBTEX>
- Pereira, A. G. B., Fajardo, A. R., Gerola, A. P., Rodrigues, J. H. S., Nakamura, C. V., Muniz, E. C., & Hsieh, Y. Lo. (2020). First report of electrospun cellulose acetate nanofibers mats with chitin and chitosan nanowhiskers: Fabrication, characterization, and antibacterial activity. *Carbohydrate Polymers*, 250. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116954>
- Perez, J. F., Lenis, Y., Rojas, S., & León, C. (2012). Generación distribuida mediante gasificación de biomasa: Un análisis técnico - económico e implicaciones por reducción de emisiones de CO₂. *Revista Facultad de Ingeniería*, 62, 157–169.
- Pérez-Bayer, J. F., Díaz-Ibarra, Ó. H., Obando-Enriquez, R. C., & Molina-Ochoa, A. (2009). Diseño Conceptual de un Gasificador de Biomasa de Lecho Fijo en Equicorriente a Escala Piloto. *TecnoLógicas*, 22, 121. <https://doi.org/10.22430/22565337.226>
- Phan, D. T., Maeder, M., Burns, R. C., & Puxty, G. (2014). Catalysis of CO₂ absorption in aqueous solution by inorganic oxoanions and their application to post combustion capture.

Referencias

- Environmental Science & Technology*, 48(8), 4623–4629.
<https://doi.org/10.1021/ES500667S>
- Picón, D., Vergara-Rubio, A., Estevez-Areco, S., Cervený, S., & Goyanes, S. (2023). Adsorption of Methylene Blue and Tetracycline by Zeolites Immobilized on a PBAT Electrospun Membrane. *Molecules*, 28(1). <https://doi.org/10.3390/molecules28010081>
- Pinto, A. M. F. R., Oliveira, V. B., & Falcão, D. S. (2018). Experimental methods of characterization. In *Direct Alcohol Fuel Cells for Portable Applications* (pp. 113–155). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811849-8.00004-8>
- Pirvu, F., Covaliu-Mierlă, C. I., & Catrina, G. A. (2023). Removal of Acetaminophen Drug from Wastewater by Fe₃O₄ and ZSM-5 Materials. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, 13(11). <https://doi.org/10.3390/NANO13111745>
- Plant, J. A., Bone, J., Voulvoulis, N., Kinniburgh, D. G., Smedley, P. L., Fordyce, F. M., & Klinck, B. (2014). Arsenic and Selenium. *Treatise on Geochemistry: Second Edition*, 11, 13–57. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00902-5>
- PLASS, G. N. (1956). The Carbon Dioxide Theory of Climatic Change. *Tellus*, 8(2), 140–154. <https://doi.org/10.1111/J.2153-3490.1956.TB01206.X>
- Polini, A., & Yang, F. (2017). Physicochemical characterization of nanofiber composites. In *Nanofiber Composites for Biomedical Applications* (pp. 97–115). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100173-8.00005-3>
- Qiao, Y., Guan, Z., Zhang, M., Chen, G., Zhou, S., Liu, H., Wu, J., Guo, R., Pan, W., Li, F., & He, P. (2024). Promoting effect of Cu and Mn doping on the Fe/ZSM-5 catalyst for selective

Referencias

- catalytic reduction of NO with NH₃. *Fuel*, 357, 129947.
<https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2023.129947>
- Qiao, Y., Zhan, Z., Yang, Y., Liu, M., Huang, Q., Tan, B., Ke, X., & Wu, C. (2021). Amine or Azo functionalized hypercrosslinked polymers for highly efficient CO₂ capture and selective CO₂ capture. *Materials Today Communications*, 27(April), 102338.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102338>
- Quan, C., Wang, M., Gao, N., Yang, T., & Li, R. (2023). In situ adsorption of CO₂ to enhance biomass gasification for hydrogen production using Ca/Ni based composites. *Journal of the Energy Institute*, 108, 101229. <https://doi.org/10.1016/J.JOEI.2023.101229>
- Rai, P. K., & Choure, K. (2023). Agriculture waste to bioplastics: a perfect substitution of plastics. *Value-Addition in Agri-Food Industry Waste through Enzyme Technology*, 299–314.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89928-4.00011-0>
- Rajisha, K. R., Deepa, B., Pothan, L. A., & Thomas, S. (2011). Thermomechanical and spectroscopic characterization of natural fibre composites. *Interface Engineering of Natural Fibre Composites for Maximum Performance*, 241–274.
<https://doi.org/10.1533/9780857092281.2.241>
- Ramasubramanian, K., Severance, M. A., Dutta, P. K., & Ho, W. S. W. (2015). Fabrication of zeolite/polymer multilayer composite membranes for carbon dioxide capture: Deposition of zeolite particles on polymer supports. *Journal of Colloid and Interface Science*, 452, 203–214. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.04.014>

Referencias

- Ratanathavorn, W., Samart, C., & Reubroycharoen, P. (2015). Tinospora crisper-like ZSM-5/silica fibers synthesized by electrospinning and hydrothermal method. *Materials Letters*, 159, 135–137. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2015.06.123>
- Raval, N. P., Shah, P. U., & Shah, N. K. (2016). Adsorptive removal of nickel(II) ions from aqueous environment: A review. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 179, pp. 1–20). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.045>
- Raza, A., Farrukh, S., Hussain, A., Khan, I., Othman, M. H. D., & Ahsan, M. (2021). Performance analysis of blended membranes of cellulose acetate with variable degree of acetylation for CO₂/CH₄ separation. *Membranes*, 11(4). <https://doi.org/10.3390/membranes11040245>
- Remiorz, L., Wiciak, G., & Grzywnowicz, K. (2019). Novel concept of supporting the membrane separation of CO₂ in power plants by thermoacoustic dehumidification. *Energy*, 189, 116191. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116191>
- Restrepo Arango, J. P. (2021). *ANÁLISIS DEL COMPROMISO ECONÓMICO Y DE CAPTURA DE CO₂ EN UNA PLANTA DE GASIFICADOR OPERADO EN CONTINUO ACOPLADO A UN FOTOBIORREACTOR PARA GENERACIÓN DE ENERGÍA Y BIOMASA DESDE UN PUNTO DE VISTA ESTÁTICO Y DINÁMICO.*
- Rieger, K. A., Porter, M., & Schiffman, J. D. (2016). Polyelectrolyte-functionalized nanofiber mats control the collection and inactivation of *Escherichia coli*. *Materials*, 9(4). <https://doi.org/10.3390/MA9040297>
- Rocha, A. C. R., Padrón, G. H., Garduño, M. V. G., & Aranda, R. L. G. (2015). Análisis fisicoquímico del MTA Angelus® y Biodentine® mediante difracción de rayos X, espectrometría de energía dispersiva, fluorescencia de rayos X, microscopio electrónico de

Referencias

- barrido y espectroscopía de rayos infrarrojos. *Revista Odontológica Mexicana*, 19(3), 174–180. <https://doi.org/10.1016/J.RODMEX.2015.07.004>
- Rodríguez-Fontalvo, D., Quiroga, E., Cantillo, N. M., Sánchez, N., Figueredo, M., & Cobo, M. (2024). Green hydrogen potential in tropical countries: The colombian case. *International Journal of Hydrogen Energy*, 54, 344–360. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2023.03.320>
- Ruthven, D. M. (2007). Diffusion in Zeolite Molecular Sieves. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 168, 737–785. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80809-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80809-3)
- Sabarish, R., & Unnikrishnan, G. (2019). Synthesis, characterization and evaluations of micro/mesoporous ZSM-5 zeolite using starch as bio template. *SN Applied Sciences*, 1(9), 1–13. <https://doi.org/10.1007/S42452-019-1036-9/FIGURES/11>
- Sabarish, R., & Unnikrishnan, G. (2020). A novel anionic surfactant as template for the development of hierarchical ZSM-5 zeolite and its catalytic performance. *Journal of Porous Materials*, 27(3), 691–700. <https://doi.org/10.1007/S10934-019-00852-5>
- Sanaeepur, H., Kargari, A., & Nasernejad, B. (2014). Aminosilane-functionalization of a nanoporous Y-type zeolite for application in a cellulose acetate based mixed matrix membrane for CO₂ separation. *RSC Advances*, 4(109), 63966–63976. <https://doi.org/10.1039/C4RA08783F>
- Sanchez, N., Ruiz, R., Rödl, A., & Cobo, M. (2021). Technical and environmental analysis on the power production from residual biomass using hydrogen as energy vector. *Renewable Energy*, 175, 825–839. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2021.04.145>
- Sánchez-Laínez, J., Zornoza, B., Téllez, C., & Coronas, J. (2018). Asymmetric polybenzimidazole membranes with thin selective skin layer containing ZIF-8 for H₂/CO₂ separation at pre-

Referencias

- combustion capture conditions. *Journal of Membrane Science*, 563(June), 427–434. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.06.009>
- Sanhoob, M. A., Khan, A., & Ummer, A. C. (2022). *ZSM-5 Catalysts for MTO: Effect and Optimization of the Tetrapropylammonium Hydroxide Concentration on Synthesis and Performance*. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01539>
- Sarala, P. (2015). Surficial Geochemical Exploration Methods. *Mineral Deposits of Finland*, 711–731. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-410438-9.00027-3>
- Sargazi, G., Afzali, D., Mostafavi, A., & Kazemian, H. (2020). A novel composite derived from a metal organic framework immobilized within electrospun nanofibrous polymers: An efficient methane adsorbent. *Applied Organometallic Chemistry*, 34(3), 1–12. <https://doi.org/10.1002/aoc.5448>
- Sarioglu, O. F., Yasa, O., Celebioglu, A., Uyar, T., & Tekinay, T. (2013). Efficient ammonium removal from aquatic environments by *Acinetobacter calcoaceticus* STB1 immobilized on an electrospun cellulose acetate nanofibrous web. *Green Chemistry*, 15(9), 2566–2572. <https://doi.org/10.1039/c3gc40885j>
- Sattari, A., Ramazani, A., Aghahosseini, H., & Aroua, M. K. (2021). The application of polymer containing materials in CO₂ capturing via absorption and adsorption methods. *Journal of CO₂ Utilization*, 48(5), 101526. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101526>
- Schiavo, L., Boccia, V., Aversa, L., Verucchi, R., Carotenuto, G., & Valente, T. (2023). Natural Clinoptilolite Nanoplatelets Production by a Friction-Based Technology. *Materials Proceedings 2023, Vol. 14, Page 11, 14(1)*, 11. <https://doi.org/10.3390/IOCN2023-14474>

Referencias

- Seddiqi, H., Oliaei, E., Honarkar, H., Jin, J., Geonzon, L. C., Bacabac, R. G., & Klein-Nulend, J. (2021). Cellulose and its derivatives: towards biomedical applications. *Cellulose* 2021 28:4, 28(4), 1893–1931. <https://doi.org/10.1007/S10570-020-03674-W>
- Shan, M., Liu, X., Wang, X., Yarulina, I., Seoane, B., Kapteijn, F., & Gascon, J. (2018). Facile manufacture of porous organic framework membranes for precombustion CO₂ capture. *Science Advances*, 4(9), 1–7. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aau1698>
- Shao, Z., Ma, B., Wang, J., Cai, Q., Jiang, J., Qian, B., Cheng, G. P., Hu, Y., Ma, F., Sun, J., & Wang, L. (2022). The influence of ZSM-5 waste on the properties of fly ash-based foamed geopolymer. *Journal of Cleaner Production*, 355, 131800. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2022.131800>
- Sharaf, S. S., El-Shafei, A. M., Refaie, R., Gibriel, A. A., & Abdel-Sattar, R. (2022). Antibacterial and wound healing properties of cellulose acetate electrospun nanofibers loaded with bioactive glass nanoparticles; in-vivo study. *Cellulose*, 29(8), 4565–4577. <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04570-1>
- Sharma, G. K., James, N. R., Sharma, G. K., & James, N. R. (2022). Electrospinning: The Technique and Applications. *Recent Developments in Nanofibers Research*. <https://doi.org/10.5772/INTECHOPEN.105804>
- Shen, X., Du, H., Mullins, R. H., & Kommalapati, R. R. (2017). Polyethylenimine Applications in Carbon Dioxide Capture and Separation: From Theoretical Study to Experimental Work. *Energy Technology*, 5(6), 822–833. <https://doi.org/10.1002/ENTE.201600694>
- Shirchinnamjil, N., Tumen-Ulzii, N., Davaadorj, N., Byambasuren, K., Purevsuren, S., Erdenebat, U., & Surenjav, E. (2023). Influence of co-milling oxide physical properties on the structural

Referencias

- changes of natural clinoptilolite zeolites. *Mongolian Journal of Chemistry*, 24(50), 27–32.
<https://doi.org/10.5564/MJC.V24I50.1250>
- Sima, F., Ristoscu, C., Duta, L., Gallet, O., Anselme, K., & Mihailescu, I. N. (2016). Laser thin films deposition and characterization for biomedical applications. In *Laser Surface Modification of Biomaterials: Techniques and Applications* (pp. 77–125). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100883-6.00003-4>
- Sindhu, R., Binod, P., & Pandey, A. (2015). Microbial Poly-3-Hydroxybutyrate and Related Copolymers. In *Industrial Biorefineries and White Biotechnology* (pp. 575–605). Elsevier B.V.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63453-5.00019-7>
- Slejko, E. A., Tuan, A., & Scuor, N. (2024). From waste to value: Characterization of recycled cellulose acetate for sustainable waste management. *Waste Management Bulletin*, 1(4), 67–73. <https://doi.org/10.1016/J.WMB.2023.10.001>
- SOARES, F. S. C., BERNARDI, A. C. de C., & NOGUEIRA, A. R. de A. (2010). *Characterization of three natural zeolites*. <https://repositorioslatinoamericanos.uchile.cl/handle/2250/280403>
- Sodha, V., Bandyopadhyay, M., Gaur, R., Bandyopadhyay, R., & Shahabuddin, S. (2024). Synthesis and application of ZSM-5/Graphene composite for photocatalytic degradation of industrial dyes. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 15(1), 015006. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/AD1A9E>
- Soltani, I., Berrich, E., Romdhane, M., & Fethi, A. (2023). Heating rate and ZSM-5 catalyst effects on date palm (*Phoenix dactylifera* L.) stones pyrolysis: Thermogravimetric analysis, production and characterization of syngases and bio-oils. *Journal of the Energy Institute*, 110, 101295. <https://doi.org/10.1016/J.JOEI.2023.101295>

Referencias

- Subianto, S., Dutta, N. K., & Choudhury, N. R. (2017). Water-Reprocessable, Reformable, and Ecofriendly Sustainable Material Based on Disulfide-Cross-Linked Polyethyleneimine. *ACS Omega*, 2(6), 3036–3042. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.7B00489/ASSET/IMAGES/LARGE/AO-2017-00489U_0004.JPEG
- Suminta, S. (Supandi). (2005). The Refinement of Framework Structures of Natural Mordeinite and Clinoptilolite Crystals Using Rietveld Method. *Jurnal Zeolit Indonesia*, 4(2), 78–85. <https://www.neliti.com/publications/219415/>
- Sun, Y., Wang, J., Du, H., Li, X., Wang, C., & Hou, T. (2021). Formaldehyde gas sensors based on SnO₂/ZSM-5 zeolite composite nanofibers. *Journal of Alloys and Compounds*, 868, 159140. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.159140>
- Tamizhdurai, P., Rajakumaran, R., Sakthinathan, S., Chen, S. M., Chiu, T. W., & Narayanan, S. (2020). Highly sensitive detection of environmental pollutant cadmium with ultrasonic irradiated Pt-supported ZSM-5 modified electrode. *Microporous and Mesoporous Materials*, 307, 110449. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2020.110449>
- Thommes, M. (2007). Textural characterization of zeolites and ordered mesoporous materials by physical adsorption. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 168, pp. 495–523, XIII). Elsevier B.V. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80803-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80803-2)
- Tiwari, S. C., Pant, K. K., & Upadhyayula, S. (2021). Efficient CO₂ absorption in aqueous dual functionalized cyclic ionic liquids. *Journal of CO₂ Utilization*, 45(December 2020), 101416. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101416>

Referencias

- Torres-Rodríguez, D., Merú Marcó, L., Gómez, C., & García-Orellana, Y. (2022). Fluorescencia total de rayos X como método alternativo para la determinación de microelementos en suelos de la depresión de Quíbor (Venezuela). *TecnoLógicas*, 25(53), e2195. <https://doi.org/10.22430/22565337.2195>
- Tran, D. N., Marti, A. M., & Balkus, K. J. (2014). Electrospun Zeolite/Cellulose Acetate Fibers for Ion Exchange of Pb²⁺. *Fibers 2014*, Vol. 2, Pages 308-317, 2(4), 308–317. <https://doi.org/10.3390/FIB2040308>
- Tsekova, P., & Stoilova, O. (2022). Fabrication of Electrospun Cellulose Acetate/Nanoclay Composites for Pollutant Removal. *Polymers*, 14(23). <https://doi.org/10.3390/polym14235070>
- Tu, Z., Shi, M., Zhang, X., Liu, P., Wu, Y., & Hu, X. (2021). Selective membrane separation of CO₂ using novel epichlorohydrin-amine-based crosslinked protic ionic liquids: Crosslinking mechanism and enhanced salting-out effect. *Journal of CO₂ Utilization*, 46(February), 101473. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101473>
- Ullman, A. N., & Kittner, N. (2022). Environmental impacts associated with hydrogen production in La Guajira, Colombia. *Environmental Research Communications*, 4(5), 055003. <https://doi.org/10.1088/2515-7620/AC68C8>
- U.S. Global Change Research Program. (2018). Climate science special report: Fourth national climate assessment, volume I. *U.S. Global Change Research Program*, 1, 470. <https://doi.org/10.7930/J0J964J6>

Referencias

- Vargas Viyoga, A. Pa. (2021). *Análisis del costo de producción del hidrógeno verde en la zona del caribe colombiano , una aplicación al sector Industrial Table of Contents*. Pontificia Universidad Javeriana.
- Varghese, A. M., & Karanikolos, G. N. (2020). CO2 capture adsorbents functionalized by amine – bearing polymers: A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 96(September 2019), 103005. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2020.103005>
- Velásquez, M. E., & Rincón, J. M. (2018). Estimación del potencial de conversión a biogás de la biomasa en Colombia y su aprovechamiento. In *Informe Unidad de planeación Minero Energética UPME - Universidad nacional de Colombia*. Universidad Nacional.
- Vicennati, P., Giuliano, A., Ortaggi, G., & Masotti, A. (2008). Polyethylenimine in medicinal chemistry. *Current Medicinal Chemistry*, 15(27), 2826–2839. <https://doi.org/10.2174/092986708786242778>
- Villavicencio Márquez, M. D. L. Á., García González, J. M., Conejo Flores, R., & Almeida Escalante, O. (2018). Estudio de disoluciones acuosas poliméricas para la absorción de dióxido de carbono. *Ingeniería Investigación y Tecnología*, 19(4). <https://doi.org/10.22201/fi.25940732e.2018.19n4.037>
- Wachs, I. E., & Bañares, M. A. (Eds.). (2023). *Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization*. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-07125-6>
- Wang, C., Huang, Z., Huang, Z., Feng, L., & Li, H. (2023). In situ cyclodextrin metal–organic framework/electrospun composite fibers with biosafety for the removal of volatile organic compounds. *Journal of Materials Chemistry B*, 11(28), 6603–6611. <https://doi.org/10.1039/D3TB00659J>

Referencias

- Wang, F., Wan, T., Da, B., Liang, X., Liu, N., Ma, Q., Xu, J., & Xue, B. (2023). Direct synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol over a novel CeO₂-zeolite Beta composite catalyst. *Research on Chemical Intermediates*, 1–17. <https://doi.org/10.1007/S11164-023-05150-Z/FIGURES/10>
- Wang, Y., Chen, Y., Wang, C., Sun, J., Zhao, Z., & Liu, W. (2018). Polyethylenimine-Modified Membranes for CO₂ Capture and in Situ Hydrogenation. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10(34), 29003–29009. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b08636>
- Wang, Y., Du, T., Qiu, Z., Song, Y., Che, S., & Fang, X. (2018). CO₂ adsorption on polyethylenimine-modified ZSM-5 zeolite synthesized from rice husk ash. *Materials Chemistry and Physics*, 207, 105–113. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.12.040>
- Wang, Y., Du, T., Song, Y., Che, S., Fang, X., & Zhou, L. (2017). Amine-functionalized mesoporous ZSM-5 zeolite adsorbents for carbon dioxide capture. *Solid State Sciences*, 73, 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.09.004>
- Wang, Y., & Li, Y. (2023). Sorption-enhanced steam gasification of biomass for H₂-rich gas production and in-situ CO₂ capture by CaO-based sorbents: A critical review. *Applications in Energy and Combustion Science*, 14, 100124. <https://doi.org/10.1016/J.JAECS.2023.100124>
- Washburn, C., & Pablo-Romero, M. (2019). Measures to promote renewable energies for electricity generation in Latin American countries. *Energy Policy*, 128, 212–222. <https://doi.org/10.1016/J.ENPOL.2018.12.059>
- Wsoo, M. A., Shahir, S., Mohd Bohari, S. P., Nayan, N. H. M., & Razak, S. I. A. (2020). A review on the properties of electrospun cellulose acetate and its application in drug delivery systems:

Referencias

- A new perspective. *Carbohydrate Research*, 491, 107978.
<https://doi.org/10.1016/J.CARRES.2020.107978>
- Wu, Q., Jiao, Y., Liu, L., Sun, Y., Han, T., Peng, Y., Yang, W., Luo, S., & Zhang, S. (2023). Highly (2 2 2)-oriented flexible hollow fiber-supported metal-organic framework membranes for ultra-permeable and selective H₂/CO₂ separation. *Chemical Engineering Journal*, 461, 141976. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2023.141976>
- Wu, X., Ren, Y., Sui, G., Wang, G., Xu, G., Yang, L., Wu, Y., He, G., Nasir, N., Wu, H., & Jiang, Z. (2020). Accelerating CO₂ capture of highly permeable polymer through incorporating highly selective hollow zeolite imidazolate framework. *AIChE Journal*, 66(2), 1–10. <https://doi.org/10.1002/aic.16800>
- Wu, X., Zhang, H., Yin, Z., Yang, Y., & Wang, Z. (2022a). ZIF-8/GO sandwich composite membranes through a precursor conversion strategy for H₂/CO₂ separation. *Journal of Membrane Science*, 647, 120291. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2022.120291>
- Wu, X., Zhang, H., Yin, Z., Yang, Y., & Wang, Z. (2022b). ZIF-8/GO sandwich composite membranes through a precursor conversion strategy for H₂/CO₂ separation. *Journal of Membrane Science*, 647, 120291. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2022.120291>
- Xia, D., Li, H., Mannering, J., Huang, P., Zheng, X., Kulak, A., Baker, D., Iruretagoyena, D., & Menzel, R. (2020). Electrically Heatable Graphene Aerogels as Nanoparticle Supports in Adsorptive Desulfurization and High-Pressure CO₂ Capture. *Advanced Functional Materials*, 30(40), 1–15. <https://doi.org/10.1002/adfm.202002788>

Referencias

- Xu, X., Wang, J., Zhou, A., Dong, S., Shi, K., Li, B., Han, J., & O'Hare, D. (2021). High-efficiency CO₂ separation using hybrid LDH-polymer membranes. *Nature Communications*, 12(1). <https://doi.org/10.1038/S41467-021-23121-Z>
- Yağmur Mol, R., Cengiz Çallioğlu, F., Kesici Güler, H., Sesli Çetin, E., & Bilir, G. (2023). ELECTROSPINNING OF ANTIBACTERIAL CELLULOSE ACETATE NANOFIBERS. *CELLULOSE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY Cellulose Chem. Technol*, 57(2), 79–91.
- Yan, J., Lu, Y. Y., Wang, J. Le, Qing, S. L., & Wang, Y. R. (2016). Experimental Investigation of Precombustion CO₂ Capture Using a Fixed Bed of Coal Particles in the Presence of Tetrahydrofuran. *Energy and Fuels*, 30(8), 6570–6577. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00998>
- Yepes Maya, D., & Farid Chejne, J. (2013). Gasificación de biomasa residual en el sector foricultor, caso: Oriente Antioqueño. *Revista ION*, 25(2).
- Yoo, S., Won, J., Kang, S. W., Kang, Y. S., & Nagase, S. (2010). CO₂ separation membranes using ionic liquids in a Nafion matrix. *Journal of Membrane Science*, 363(1–2), 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.07.013>
- Yoon, J., Lee, J., Hong, S. P., Park, H. J., Kim, J., Lee, J., Lee, C., & Oh, S. G. (2024). Fabrication of biodegradable cellulose acetate nanofibers containing Rose Bengal dye by electrospinning technique and their antiviral efficacy under visible light irradiation. *Chemosphere*, 349, 140897. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2023.140897>
- Yoon, J., Lee, J., & Oh, S. G. (2023). Preparation of electrospun cellulose acetate/polyethylene imine bicomponent nanofibers for CO₂ capture. *Polymer Bulletin*, 1–13. <https://doi.org/10.1007/S00289-023-04773-X/FIGURES/8>

Referencias

- Yousef, S., Eimontas, J., Striūgas, N., Praspaliauskas, M., & Abdelnaby, M. A. (2023). Catalytic pyrolysis and kinetic study of glass fibre-reinforced epoxy resin over CNTs, graphene and carbon black particles/ZSM-5 zeolite hybrid catalysts. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 148(3), 897–912. <https://doi.org/10.1007/S10973-022-11776-9/TABLES/4>
- Yusof, S. M., Pang, Z. Bin, & Teh, L. P. (2020). Fibrous silica HZSM-5 towards CO₂ adsorption performance: Effect of copper oxide loading. *Materials Today: Proceedings*, 31, 155–160. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.512>
- Zaaeri, F., Khoobi, M., Rouini, M., & Akbari Javar, H. (2018). pH-responsive polymer in a core–shell magnetic structure as an efficient carrier for delivery of doxorubicin to tumor cells. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 67(16), 967–977. <https://doi.org/10.1080/00914037.2017.1405348>
- Zainab, G., Babar, A. A., Ali, N., Aboalhassan, A. A., Wang, X., Yu, J., & Ding, B. (2020). Electrospun carbon nanofibers with multi-aperture/opening porous hierarchical structure for efficient CO₂ adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 561, 659–667. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.11.041>
- Zainab, G., Babar, A. A., Iqbal, N., Wang, X., Yu, J., & Ding, B. (2018). Amine-impregnated porous nanofiber membranes for CO₂ capture. *Composites Communications*, 10(June), 45–51. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2018.06.005>
- Zainab, G., Iqbal, N., Babar, A. A., Huang, C., Wang, X., Yu, J., & Ding, B. (2017a). Free-standing, spider-web-like polyamide/carbon nanotube composite nanofibrous membrane impregnated with polyethyleneimine for CO₂ capture. *Composites Communications*, 6(August), 41–47. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2017.09.001>

Referencias

- Zainab, G., Iqbal, N., Babar, A. A., Huang, C., Wang, X., Yu, J., & Ding, B. (2017b). Free-standing, spider-web-like polyamide/carbon nanotube composite nanofibrous membrane impregnated with polyethyleneimine for CO₂ capture. *Composites Communications*, 6, 41–47. <https://doi.org/10.1016/J.COCO.2017.09.001>
- Zendehdel, M., & Nouri, F. H. (2021). Electrospun polyethersulfone/Ag-Clinoptilolite to remove chemical oxygen demand from real wastewater. *Polymers and Polymer Composites*, 29(9_suppl), S1498–S1509. <https://doi.org/10.1177/09673911211060129>
- Zendelska, A., Golomeova, M., Jakupi, Š., Lisičkov, K., Kuvendžiev, S., & Marinkovski, M. (2018). CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF CLINOPTILOLITE FOR REMOVAL OF HEAVY METAL IONS FROM WATER RESOURCES. In *Geologica Macedonica* (Vol. 32, Issue 1).
- Zhang, W., Narang, K., Simonsen, S. B., Vinkel, N. M., Gudik-Sørensen, M., Han, L., Akhtar, F., & Kaiser, A. (2020a). Highly Structured Nanofiber Zeolite Materials for Biogas Upgrading. *Energy Technology*, 8(1), 1–10. <https://doi.org/10.1002/ente.201900781>
- Zhang, W., Narang, K., Simonsen, S. B., Vinkel, N. M., Gudik-Sørensen, M., Han, L., Akhtar, F., & Kaiser, A. (2020b). Highly Structured Nanofiber Zeolite Materials for Biogas Upgrading. *Energy Technology*, 8(1), 1900781. <https://doi.org/10.1002/ENTE.201900781>
- Zhang, Y., Guan, J., Wang, X., Yu, J., & Ding, B. (2017). Balsam-Pear-Skin-Like Porous Polyacrylonitrile Nanofibrous Membranes Grafted with Polyethyleneimine for Postcombustion CO₂ Capture. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(46), 41087–41098. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b14635>

Referencias

- Zhang, Y., Li, L., Xu, P., Liu, B., Shuai, Y., & Li, B. (2019). Hydrogen production through biomass gasification in supercritical water: A review from exergy aspect. *International Journal of Hydrogen Energy*, *44*(30), 15727–15736. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2019.01.151>
- Zhang, Y., Xu, P., Liang, S., Liu, B., Shuai, Y., & Li, B. (2019). Exergy analysis of hydrogen production from steam gasification of biomass: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, *44*(28), 14290–14302. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2019.02.064>
- Zhang, Y., Zhang, Y., Wang, X., Yu, J., & Ding, B. (2018). Ultrahigh Metal-Organic Framework Loading and Flexible Nanofibrous Membranes for Efficient CO₂ Capture with Long-Term, Ultrastable Recyclability. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *10*(40), 34802–34810. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b14197>
- Zhong, D. L., Wang, J. Le, Lu, Y. Y., Li, Z., & Yan, J. (2016). Precombustion CO₂ capture using a hybrid process of adsorption and gas hydrate formation. *Energy*, *102*, 621–629. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.02.135>
- Zhou, G., Wang, K., Liu, R., Tian, Y., Kong, B., & Qi, G. (2021). Synthesis and CO₂ adsorption performance of TEPA-loaded cellulose whisker/silica composite aerogel. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *631*(September), 127675. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127675>
- Zhu, F., Landon, J., & Liu, K. (2020). FAU zeolite membranes for dewatering of amine-based post-combustion CO₂ capture solutions. *AIChE Journal*, *66*(11), 1–13. <https://doi.org/10.1002/aic.17042>
- Zhu, Y., Li, B., Miao, J., Sun, S., Wang, Y., Zhao, X., Chen, B., & Wu, C. (2023). Achieving zero CO₂ emissions from integrated biomass gasification with CO₂ capture and utilization

Referencias

(IGCCU). *Chemical Engineering Journal*, 474, 145767.
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2023.145767>

Zong, L., Xu, H., Wang, X., & Wei, H. (2021). The green and sustainable synthesis of nanometer ZSM-5 without organotemplates via utilizing the recycled mother liquid. *New Journal of Chemistry*, 45(19), 8582–8590. <https://doi.org/10.1039/D1NJ01283E>

Zong, X., Zhang, J., Zhang, J., Luo, W., Züttel, A., & Xiong, Y. (2020). Synergistic Cu/CeO₂ carbon nanofiber catalysts for efficient CO₂ electroreduction. *Electrochemistry Communications*, 114(March), 106716. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106716>

Anexo A: Información complementaria de la caracterización morfológica y composicional.

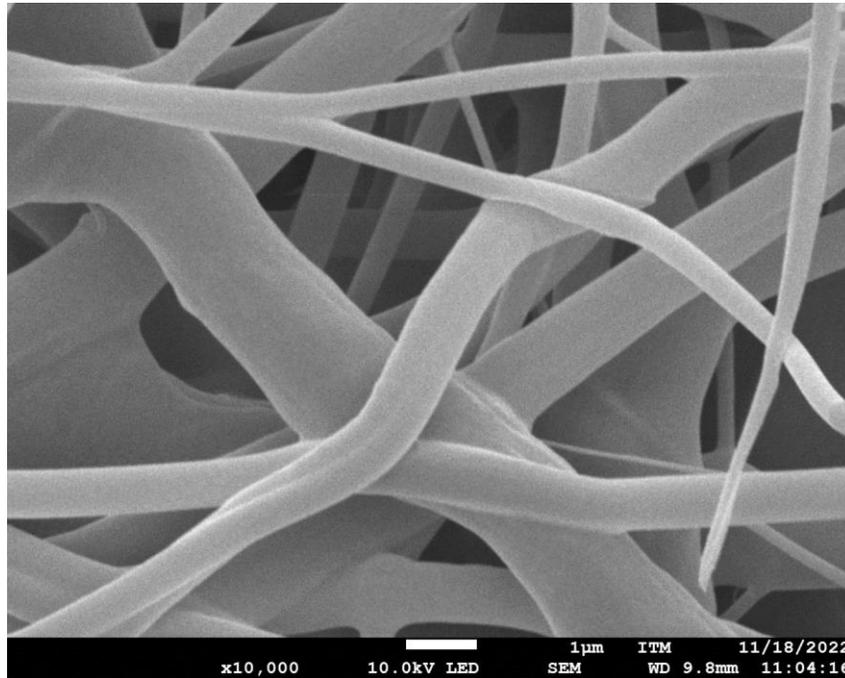


Figura AA 1. Micrografía SEM: Fibras lisas de **CA PURA_S**. Fuente: Elaboración propia.

Anexo A

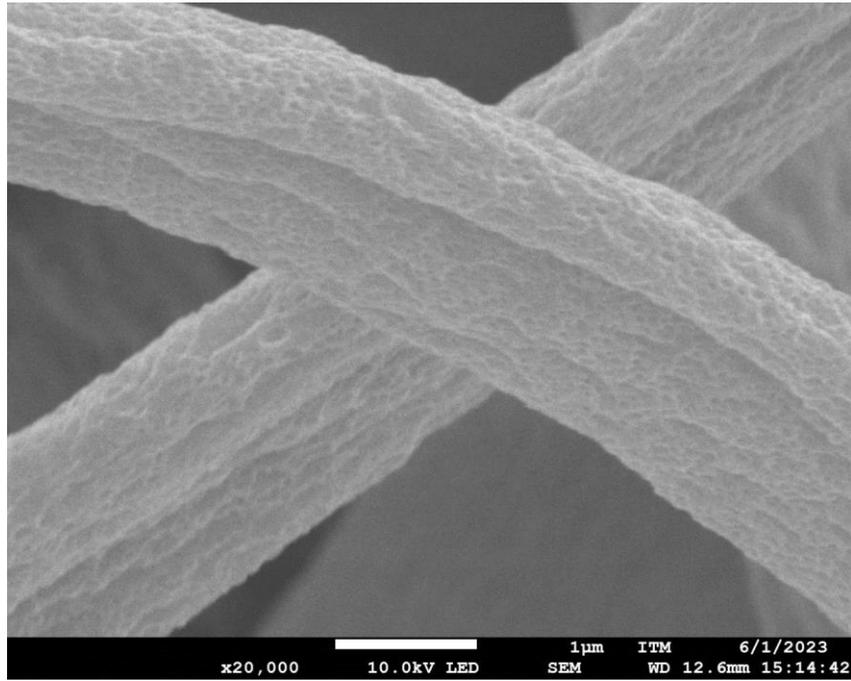


Figura AA 2. Micrografía SEM: Porosidad en las fibras de **CA PURA_P**. Fuente: Elaboración propia.

Anexo A

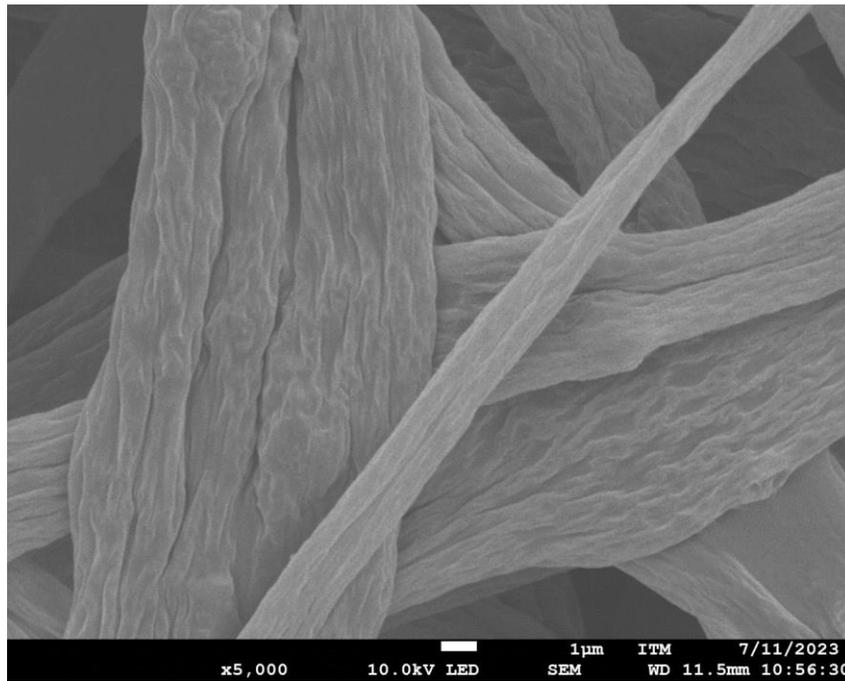


Figura AA 3. Micrografía SEM: Porosidad en las fibras de **CLN 25 %_P**. Fuente: Elaboración propia.

Anexo A

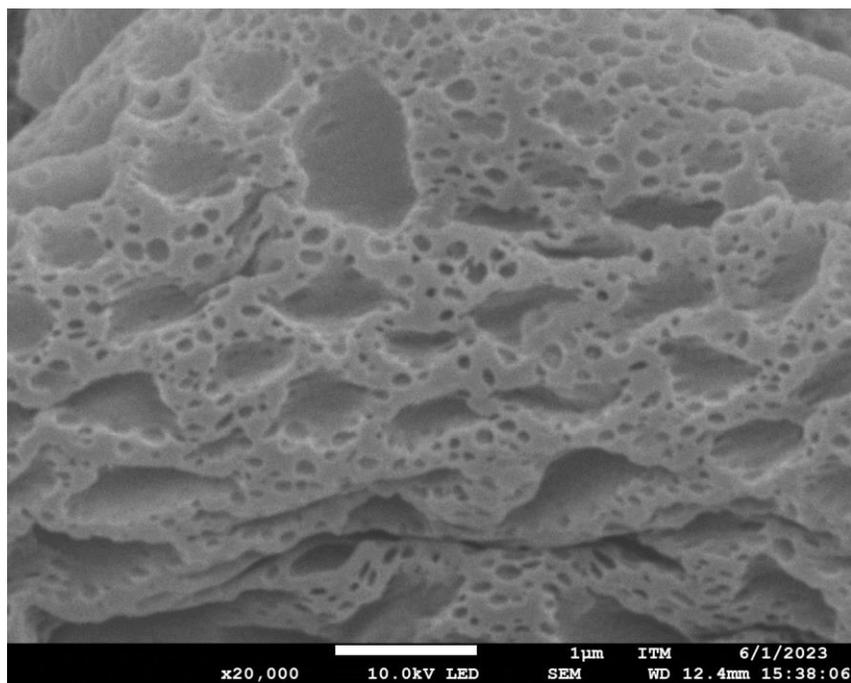


Figura AA 4. Micrografía SEM: Porosidad en las fibras de **CLN 50 %_P**. Fuente: Elaboración propia.

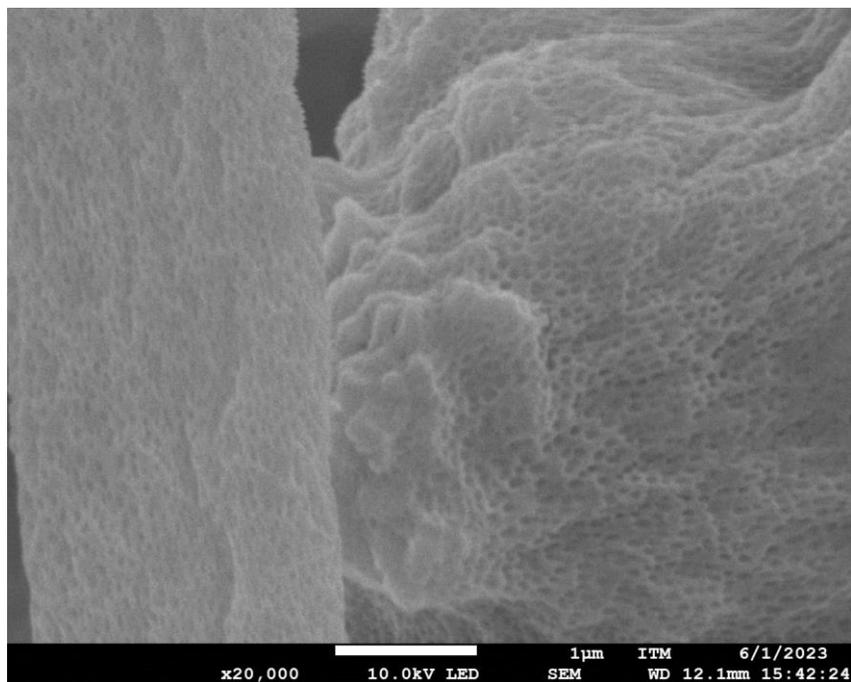


Figura AA 5. Micrografía SEM: Porosidad en las fibras de **ZSM-5 25 %_P**. Fuente: Elaboración propia.

Anexo A

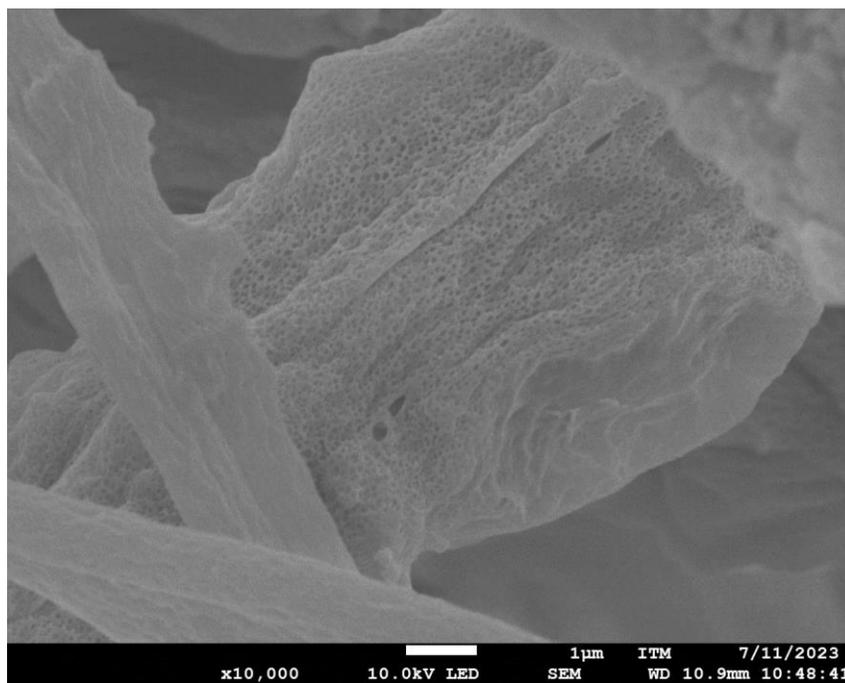


Figura AA 6. Micrografía SEM: Porosidad en las fibras de **ZSM-5 50 %_P**. Fuente: Elaboración propia.

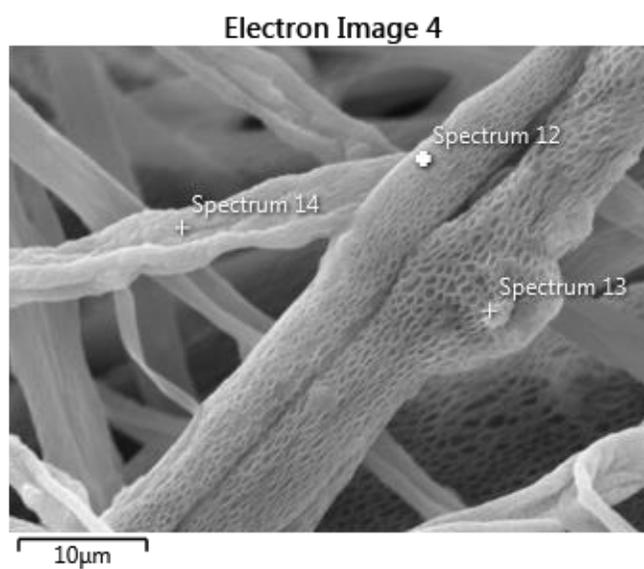
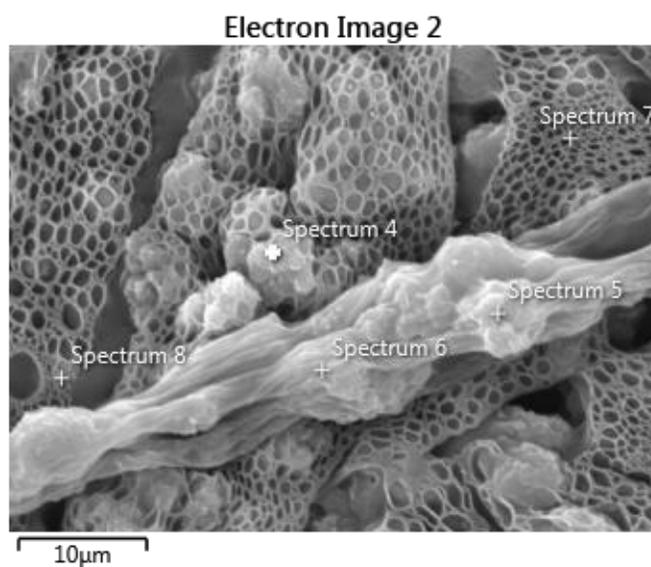


Figura AA 7. Selección de puntos EDS para análisis de composición elemental **CLN 50 %_P**. Fuente: Elaboración propia.

Anexo A

Tabla AA 1. Composición Elemental EDS **CLN 50 %_P**. Fuente: Elaboración propia.

Elemento	%WT			MU	SIGMA
	Spectrum 12	Spectrum 13	Spectrum 14		
C	67.97	59.90	64.16	64.01	4.04
O	29.10	28.69	32.15	29.98	1.89
Mg	0.10	0.30	0.00	0.13	0.15
Na	0.00	0.00	0.35	0.12	0.20
Al	0.37	1.94	0.57	0.96	0.85
Si	1.91	7.47	2.05	3.81	3.17
K	0.00	0.14	0.00	0.05	0.08
Ca	0.25	1.03	0.34	0.54	0.43
Fe	0.30	0.54	0.38	0.41	0.12

Figura AA 8. Selección de puntos EDS para análisis de composición elemental **ZSM-5 50 %_P**. Fuente: Elaboración propia.Tabla AA 2. Composición Elemental EDS **ZSM-5 50 %_P**. Fuente: Elaboración propia.

Anexo A

Elemento	%WT					MU	SIGMA
	Spectrum	Spectrum	Spectrum	Spectrum	Spectrum		
	4	5	6	7	8		
C	37.15	39.98	46.97	67.00	57.76	47.78	12.49
O	54.97	50.63	45.68	24.84	36.49	44.03	12.04
Al	0.75	0.86	0.69	0.64	0.53	0.74	0.12
Si	7.13	8.53	6.66	7.51	5.22	7.46	1.21

Anexo B: Registro fotográfico: Ejecución de la metodología



Figura AB 1. Tamizaje de la Clinoptilolita. Fuente: Elaboración propia.

Anexo B



Figura AB 2. Maceración de la Clinoptilolita. Fuente: Elaboración propia.

Anexo B

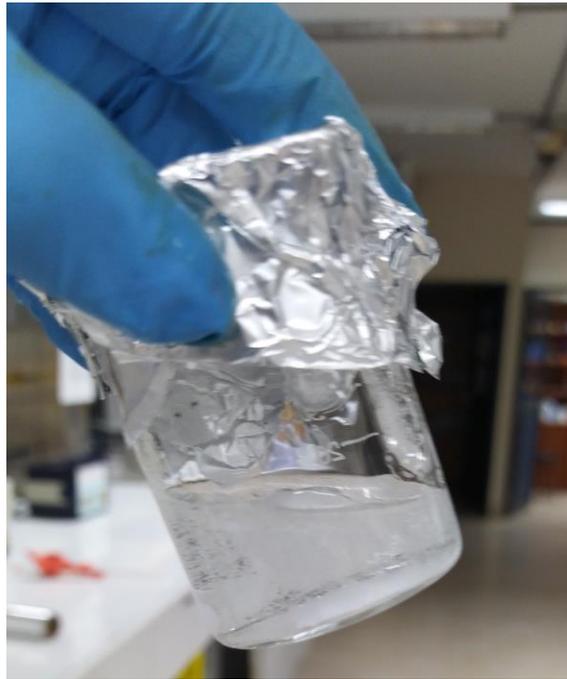


Figura AB 3. Solución de CA PURA. Fuente: Elaboración propia.

Anexo B



Figura AB 4. Solución de CLN 50%_P. Fuente: Elaboración propia.

Anexo B

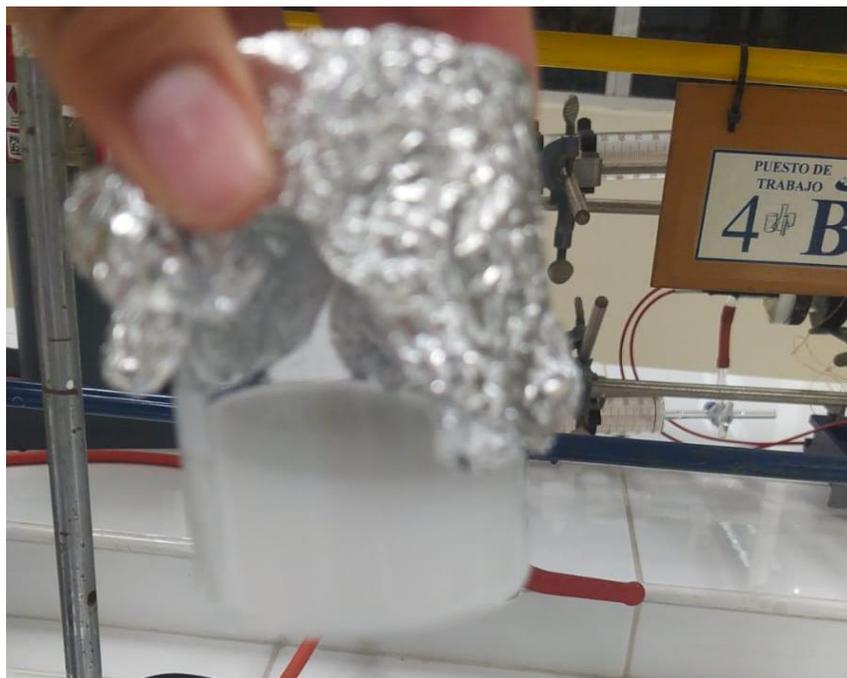


Figura AB 5. Solución de ZSM-5 50%_P. Fuente: Elaboración propia.

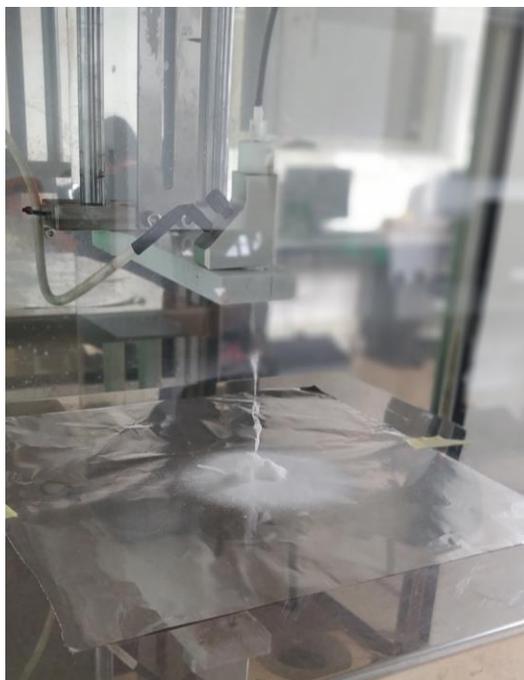


Figura AB 6. Proceso de fabricación de membranas por electrohilado. Fuente: Elaboración propia.

Anexo B

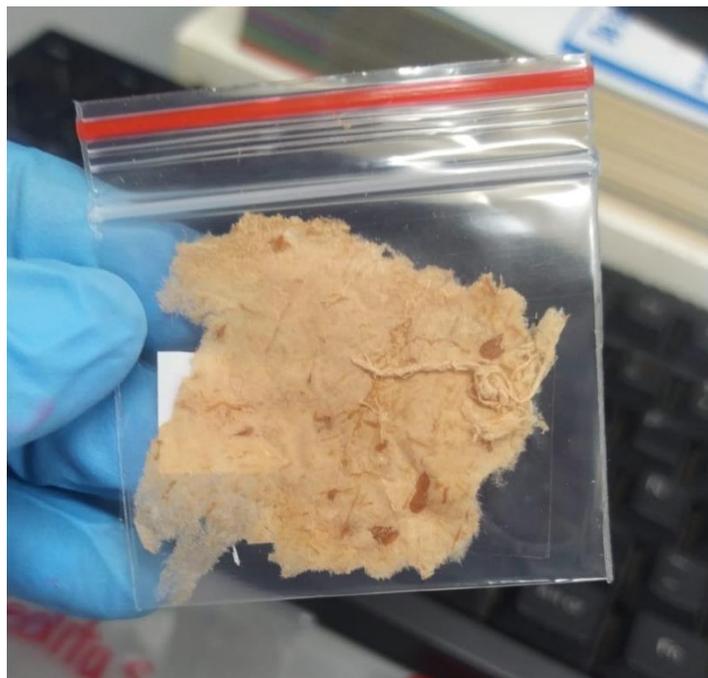


Figura AB 7. Membrana electrohilada CLN 50%_P. Fuente: Elaboración propia.



Figura AB 8. Membrana electrohilada ZSM-5 50%_P. Fuente: Elaboración propia.

Anexo B

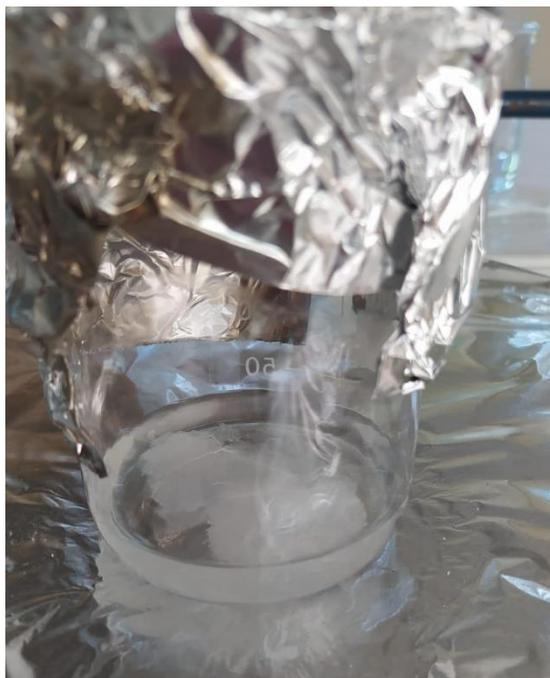


Figura AB 9. Proceso de impregnación con PEI. Fuente: Elaboración propia.

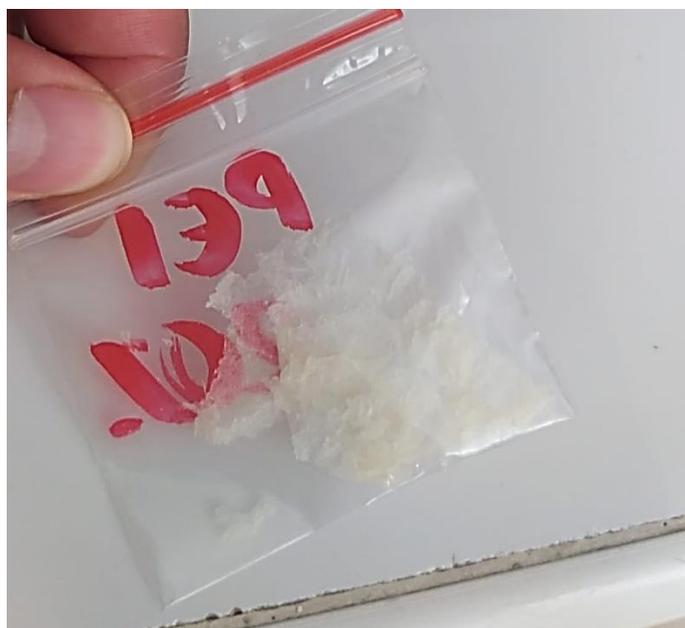


Figura AB 10. Membrana electrohilada impregnada Z-PEI 30 %. Fuente: Elaboración propia.